



Conception et réalisation d'un banc de tests pour microcapteurs de gaz en vue du contrôle de la pollution automobile

Jean-Claude Marchand

► To cite this version:

Jean-Claude Marchand. Conception et réalisation d'un banc de tests pour microcapteurs de gaz en vue du contrôle de la pollution automobile. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1997. Français. NNT: . tel-00843529

HAL Id: tel-00843529

<https://theses.hal.science/tel-00843529>

Submitted on 11 Jul 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**UNIVERSITE JEAN MONNET
SAINT-ETIENNE**

THESE

Présentée par

Jean-Claude MARCHAND

pour obtenir le

DIPLÔME D'UNIVERSITE DE RECHERCHES

Mention Sciences

(Conseil Scientifique de l'Université du 10 juin 1994)

**CONCEPTION ET REALISATION D'UN BANC DE
TESTS POUR MICROCAPTEURS DE GAZ EN VUE DU
CONTRÔLE DE LA POLLUTION AUTOMOBILE.**

Soutenue à Saint-Etienne le 13 juin 1997
devant la commission d'examen

Composition du jury

Monsieur	B. BOINON	Président
Monsieur	H. GAGNAIRE	Rapporteur
Messieurs	D. DI BENEDETTO C. PIJOLAT	Examineurs

Thèse préparée au Centre « Sciences des Processus Industriels et Naturels »
de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

En 1896, au siècle dernier, Henri Becquerel désigna l'élément « Uranium » comme responsable du rayonnement qui impressionnait ses plaques photographiques.

*En 1897, Marie Curie s'engage dans cette voie. Elle dispose d'un outil plus quantitatif que l'électroscope du professeur : l'électromètre de son époux bien-aimé Pierre.
(La Recherche N° 288, juin 1996).*



... avec l'aimable autorisation de M. Dubouillon

*« Une idée est sans valeur,
Construire un avion en a peu,
Voler vaut tout ! »
Otto Lilienthal*

Ex nihilo nihil ...

(De rien rien ...)

tiré d'un vers de Perse (Satires, 3, 24).

In medio stat virtus ...

(La vertu est au milieu ... c'est-à-dire éloignée des extrêmes).

*A mon épouse Marie-Claude et ma fille Anne-Laure,
A ma maman, pour qui, chanter en latin apporte espoir et paix,
A mes soeurs, ainsi que toute la famille,
A tous les disparus dont mon père, très cher.*

Non, nisi parendo, vincitur ...

(On ne la vainc qu'en lui obéissant ...)

du philosophe François Bacon à propos de la nature

Ce travail a été effectué dans les laboratoires du centre S.P.I.N. (« Sciences des Processus Industriels et Naturels ») de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, sous la direction de monsieur C. PIJOLAT, Maître de Recherche, que je tiens à remercier tout particulièrement pour la confiance qu'il m'a témoigné, dès mon engagement dans ces recherches.

J'exprime également toute ma gratitude à :

- *Monsieur B. BOINON, Professeur à l'Université Jean Monnet, qui a bien voulu m'accepter comme « étudiant » et suivre mon travail,*
- *Monsieur D. DI BENEDETTO, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines, dont les compétences et les patients conseils m'ont été très précieux,*
- *Messieurs R. LALAUZE, B. GUILHOT, respectivement Directeur et Directeur adjoint du centre S.P.I.N., qui m'ont encouragé dans cette voie, afin de progresser dans ma carrière de technicien.*

Je remercie en outre :

- *Monsieur P. BREUIL pour sa grande gentillesse dans l'art d'enseigner et de réaliser l'électronique intelligente actuelle,*
- *tous les amis, dont Monsieur R. GOUTTE pour les découpes de céramiques, de quartz, et les soudures, Monsieur A. LALLEMAND pour ses usinages téflon et inox quasi immédiats, ainsi que Mademoiselle M.C. BARTHOLIN et son équipe qui m'a prêté très gentiment du matériel supplémentaire,*
- *Mademoiselle N. BERNE pour sa très grande gentillesse et son dévouement sans limite à mettre en forme mes manuscrits successifs et qui connaît parfaitement l'expression « cent fois sur le métier ..., pardon, sur l'écran, l'ouvrage je remets ... », ainsi que Monsieur P. IGIER toujours sympathique et efficace devant ses machines de reprographie,*
- *toute l'équipe de « l'Atelier mécanique » qui me prête main forte et soutien moral dans bien des occasions,*
- *et tout le personnel de l'Ecole que je croise et salue régulièrement dont les parapentistes qui usent du propos de Lilienthal, plongeuses et plongeurs, skieurs et cyclistes qui se reconnaîtront ...*

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
<hr/>	
CHAPITRE I	
Etude et réalisation du banc de test automatisé	5
<hr/>	
I.1. Généralités	5
<hr/>	
I.2. Etude et fonctionnement du banc de dilution	6
<hr/>	
I.3. Etude et fonctionnement du four vertical utilisé	9
<hr/>	
I.4. Calcul approché de la température atteinte par les gaz	10
<hr/>	
I.5. Analyse des gaz	13
<hr/>	
<i>I.5.1. Description des analyseurs utilisés</i>	<i>13</i>
<i>I.5.2. Avantages et inconvénients de ces matériels</i>	<i>14</i>
<i>I.5.3. Analyse des gaz avant et après passage sur le capteur</i>	<i>15</i>
<hr/>	
I.6. Description et comportement des différents porte-échantillons utilisés	17
<hr/>	
<i>I.6.1. Porte-échantillon n°1 en acier inoxydable</i>	<i>17</i>
<i>I.6.2. Porte-échantillon n°2 en alumine</i>	<i>20</i>

I.7. Gestion de l'automatisme. Acquisition des données et traitement des résultats	21
---	-----------

CHAPITRE II

Premiers essais et difficultés rencontrées	27
---	-----------

II.1. Utilisation du porte-échantillon n°1 pour un premier capteur à alumine bêta	27
--	-----------

<i>II.1.1. Résultats à 470°C</i>	<i>28</i>
----------------------------------	-----------

<i>II.1.2. Résultats à 620°C</i>	<i>29</i>
----------------------------------	-----------

II.2. Etude élargie à différentes températures et plusieurs gaz, de capteurs élaborés de diverses façons	30
---	-----------

<i>II.2.1. Résultats obtenus avec le CO</i>	<i>31</i>
---	-----------

<i>II.2.2. Résultats obtenus avec le NO₂</i>	<i>33</i>
---	-----------

<i>II.2.3. Résultats obtenus avec le NO</i>	<i>36</i>
---	-----------

II.3. Etude globale des problèmes rencontrés et remèdes adoptés	36
--	-----------

<i>II.3.1. Effets de la température</i>	<i>36</i>
---	-----------

<i>II.3.2. Effet de la concentration</i>	<i>37</i>
--	-----------

CHAPITRE III

Etude de l'instabilité des gaz due à l'appareillage	41
--	-----------

III.1. Essais systématiques du comportement des deux porte-échantillons à différentes températures. Résultats	41
--	-----------

III.2. Remarques sur les résultats obtenus et précautions à prendre pour leur utilisation	43
--	----

<i>III.2.1. Cas du monoxyde de carbone CO</i>	43
---	----

<i>III.2.2. Cas du dioxyde d'azote NO₂</i>	47
---	----

<i>III.2.3. Cas du monoxyde d'azote NO</i>	47
--	----

<i>III.2.4. Conclusions</i>	48
-----------------------------	----

CHAPITRE IV

Appréhension du rôle des métaux dans les capteurs	49
--	----

IV.1. Révélation du champ électromagnétique du four. Remèdes adoptés	49
---	----

IV.2. Recoupement des résultats	49
--	----

IV.3. Apport d'un métal nouveau (argent) pour appréhender le rôle du platine et de l'or d'un capteur. Résultats	53
--	----

IV.4. Résultats obtenus sans liaison ohmique apparente entre les électrodes. Discussion	55
--	----

CHAPITRE V

Rôle de l'oxygène dans les capteurs	63
--	----

V.1. Capteurs à gaz sans substrat. Résumé de quelques résultats	64
--	----

V.2. Réversibilité du signal. Emploi de voltmètres classiques	65
<hr/>	
V.3. Réalisation de sondes à oxygène sans matériau spécifique. Résultats	67
<hr/>	
<i>V.3.1. Effet de la surface</i>	67
<i>V.3.2. Emploi de deux électromètres. Application au CO puis à O₂</i>	71
<i>V.3.3. Montage pour un seul électromètre. Résultats</i>	75
CHAPITRE VI	
Résultats appliqués à la sonde « alumine bêta »	79
<hr/>	
VI.1. Equivalence avec la sonde à alumine bêta	79
<hr/>	
VI.2. Retraitement des résultats « capteurs »	80
<hr/>	
VI.3. Expériences complémentaires. Résultats et conclusions	83
<hr/>	
VI.4. Projets de montage pour étudier les propriétés intrinsèques d'un matériau	87
<hr/>	
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	89
<hr/>	
ANNEXES	93
<hr/>	
Annexe 1 : Description des échantillons cités dans le mémoire	93
<hr/>	

Annexe 2 : Calcul approché de la température atteinte par les gaz	95
<hr/>	
Annexe 3 : Programme informatique écrit en Turbo Pascal 7.0	101
<hr/>	
Annexe 4 : Exemple de traitement de fichier et commentaires	103
<hr/>	
Annexe 5 : Domaines d'utilisations des voltmètres-ampèremètres utilisés avec les éléments sensibles	105
<hr/>	
Annexe 6 : Problèmes du seuil de détection avec les réactions physico-chimiques	107
<hr/>	
Annexe 7 : Contribution de deux signaux électriques à la déformation d'une réponse de « capteur »	109
<hr/>	
Annexe 8 : Stabilité des gaz en fonction de la température et de l'équipement utilisé	111
<hr/>	
Annexe 9 : Dérive apportée par l'appareillage électrique	115
<hr/>	
Annexe 10 : Relation entre la tension électrique et l'oxygène	117
<hr/>	
Annexe 11 : Rappels sur les propriétés des dipôles électriques. Cas de charges isolées	121
<hr/>	
Annexe 12 : Problèmes posés par d'autres types de détecteurs	127
<hr/>	
Annexe 13 : Rapport des sensibilités « électriques » entre l'or et le platine vis-à-vis du taux d'oxydation du CO produit à leurs contacts	129
<hr/>	
BIBLIOGRAPHIE	139
<hr/>	

INTRODUCTION

Suite à une proposition du programme européen BRITE-EURAM II, le contrat « Gas Sensors and Associated Signal Processing for Automotive Applications », appelé aussi ECONOX, et établi avec différents partenaires scientifiques et industriels, a permis à l'équipe « Chimie-Physique des Semi-Conducteurs » du centre « Sciences des Processus Industriels et Naturels » de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne de valoriser un long travail déjà effectué sur des capteurs à gaz et de financer d'autres recherches afin « d'industrialiser » un certain type de capteur dit à « alumine bêta ».

Le laboratoire travaille, en effet, depuis quelques années déjà, au développement de ce nouveau type de capteur constitué par un mélange d'alumine β/β'' dopé ou non avec du verre. Ce capteur, de type potentiométrique, fournit une tension électrique lorsqu'il est en présence de monoxyde de carbone ou bien encore de gaz susceptibles de se combiner aux contacts des deux électrodes d'or et de platine (voir le schéma du capteur, figure 10). FASCETTA [1] a travaillé sur ce type de capteur en utilisant d'abord le dioxyde de soufre puis le monoxyde de carbone. Nous savons, grâce aux travaux déjà effectués, que la réponse électrique est fonction de la température à laquelle est porté le capteur, de la concentration des gaz injectés, ainsi que de leur nature.

La mise en oeuvre du capteur est très simple : il suffit, en effet, de relier les deux électrodes d'or et de platine aux bornes d'un enregistreur afin d'observer l'évolution de cette force électromotrice. Cependant, les phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors de son fonctionnement sont assez mal connus et font encore l'objet de recherches. Une demande de renouvellement du contrat BRITE a d'ailleurs été formulée en ce sens par le laboratoire. Cela nous a donné l'occasion de construire le banc de dilution puis, ce banc étant opérationnel pour trois types de gaz (CO, NO et NO₂), nous avons pu l'évaluer en utilisant ce type de capteur potentiométrique. Ce travail fait l'objet des deux premiers chapitres de ce mémoire.

Nous en sommes venus finalement à étudier le fonctionnement du capteur proprement dit en essayant de résoudre les problèmes techniques que nous avons rencontrés tout au long du déroulement des essais. L'historique de ce travail est rapporté dans les chapitres suivants.

Ce capteur peut avantageusement être logé dans le pot d'échappement des voitures et suivre ainsi l'efficacité du bloc catalytique placé à l'intérieur de ce pot par une mesure sélective du monoxyde de carbone.

Nous savons en effet, que désormais, notre automobile abrite microprocesseurs et capteurs de tous genres. La communauté européenne, ainsi que les industriels soucieux de l'avenir de notre environnement, ont constaté que les capteurs actuels, même ceux montés en série pour le contrôle de la combustion (sonde lambda pour l'oxygène) sont d'un fonctionnement théorique complexe, et pas toujours -sinon pas du tout- adaptés à l'analyse de gaz autres que l'oxygène.

Une première mesure a été prise pour équiper chaque voiture d'un pot d'échappement catalytique, devenu indispensable pour réduire efficacement le taux de pollution atmosphérique dans nos cités. Le coût d'un tel dispositif, fabriqué à partir de métaux précieux, conduit à contrôler son fonctionnement d'une manière fiable et à signaler, en temps voulu, sa dégradation. Les actions du catalyseur sur les gaz de post-combustion sont :

- la conversion du monoxyde de carbone (CO) en dioxyde de carbone (CO₂), c'est-à-dire en un gaz plus familier et moins nocif, mais néanmoins responsable d'une partie de l'effet de serre sur notre planète...
- la conversion des oxydes d'azote NO, NO₂, N₂O₄ (monoxyde et peroxyde), par le rhodium notamment, en gaz élémentaires : diazote (N₂) et dioxygène (O₂).

Les teneurs étudiées avec ces différents gaz pour ce capteur potentiométrique dit à « alumine bêta » ont varié de quelques dizaines de ppm (parties par million en volume, notées ppm) pour atteindre les valeurs en sortie de combustion moteur (2000 ppm en moyenne).

Des valeurs plus fortes, jusqu'à 5 %, peuvent être rencontrées pour le CO sortant des moteurs à essence « classiques » -lorsque la richesse du mélange à l'admission est égale à 1- mais nous n'avons pas étudié ces concentrations par souci de sécurité, en sachant qu'une extrapolation des résultats est toujours possible et vérifiable avec le même banc de dilution.

Le premier chapitre traite de l'étude et du fonctionnement du banc de dilution.

Le second chapitre traite des résultats obtenus sur une série d'échantillons soumis à différentes températures. Les premières conclusions nous guideront pour la suite de ce travail.

Le troisième chapitre montre l'importance de la réaction des gaz au contact de notre dispositif expérimental, à vide et équipé de porte-échantillons.

Le quatrième chapitre explique la nécessité du blindage électrique lorsqu'on se sépare de la liaison ohmique habituelle d'un capteur constituée par le « substrat » et (ou) le support mécanique des métaux catalytiques. Différents résultats obtenus par l'apport du métal argent choisi comme référence arbitraire sont également présentés.

Le cinquième chapitre montre le fonctionnement d'une sonde à oxygène sans milieu conducteur ionique par lacune d'oxygène. Nous en viendrons ainsi à l'étude d'une sonde à oxygène pour décrire le fonctionnement du capteur à « alumine bêta ».

Le sixième chapitre retrace des résultats obtenus (chapitre deux) vus sous l'angle de la sonde à oxygène. Une nouvelle étude sur la pression partielle de l'oxygène libre du mélange gazeux initial, introduit avec un polluant, est décrite, suivie d'une discussion.

Nous concluons sur les propriétés importantes de ce capteur, de ce qu'il reste à découvrir fondamentalement, pour adapter la géométrie et les matériaux dans le cas d'une utilisation précise et fiable avec des gaz oxydo-réducteurs.

CHAPITRE I

Etude et réalisation du banc de test automatisé

I.1. Généralités

L'acquis en matière d'évaluation d'analyseurs de laboratoire, ou bien encore de process, de notre équipe « Instrumentation et Analyse » nous a permis de mener à bien l'étude et la construction d'un banc de dilution piloté par un micro-ordinateur. Les données expérimentales enregistrées sur disquettes, au cours des séquences lancées grâce à l'automatisation complète du banc, ont pu être retraitées pour fournir l'information utile délivrée par le capteur.

Notre savoir-faire en matière d'instrumentation nous a ensuite guidé pour élaborer différents montages expérimentaux, et ainsi, croiser paramètres et variables physiques assez nombreux pour mettre en évidence des phénomènes physiques difficiles à déceler dans certaines conditions expérimentales.

Le contrat BRITE décrit précédemment nous a permis de concrétiser cet acquis en apportant notre aide à l'équipe « Chimie-Physique des Semi-Conducteurs » responsable de ce contrat et, par conséquent, d'entreprendre la construction d'un tel banc de dilution.

✎ *Abréviations utilisées dans ce rapport :*

Nl.h⁻¹ : Normaux-litres par heure (1,013.10⁵ Pa ; 0°C)

ppm : partie volume par million (10⁻⁶)

ddp : différence de potentiel

fem : force électromotrice

C : Coulomb (unité électrique)

S : sensibilité d'un capteur en mV par décade de concentration. C'est la pente moyenne de la *partie linéaire* du signal, *en mV*, représenté en fonction du logarithme *décimal* de la concentration gazeuse exprimée en *ppm*.

⚡ **Branchement conventionnel du voltmètre :**

Borne (+) : dépôt platine du capteur

Borne (-) : dépôt or du capteur.

⚡ **La description des échantillons** cités dans ce rapport est exposée dans l'Annexe 1.

I.2. Etude et fonctionnement du banc de dilution

L'équipe « Chimie-Physique des Semi-Conducteurs » a ressenti, au cours de ces dernières années, le besoin croissant de disposer, en plus de son matériel existant, d'un dispositif capable de générer de nouveaux polluants gazeux tels que les oxydes d'azote. Ces gaz, présents avec le monoxyde de carbone dans les gaz d'échappement des moteurs thermiques, sont nécessaires à l'étude des capteurs utilisés notamment dans l'industrie automobile.

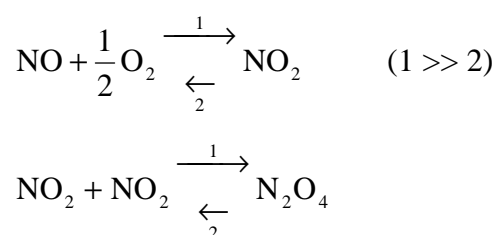
Notre premier souci a donc été d'étudier un banc *polyvalent* pour la dilution des gaz, afin de retrouver des résultats connus, obtenus avec le monoxyde de carbone. Nous avons insisté également sur l'étude de la qualité du mélange gazeux élaboré en comparant constamment les résultats de *l'analyse des gaz* et les signaux provenant des débitmètres massiques utilisés lors de la fabrication du mélange.

Nous avons reproduit également tout le montage nécessaire à l'étude de ces capteurs, c'est-à-dire un four vertical équipé d'un tube de quartz recevant le porte-échantillon.

Ce montage, dimensionné par les habitudes du laboratoire, nous a conduit à adapter au mieux les débits utilisés lors de la fabrication du mélange gazeux afin d'obtenir des temps de réponse assez courts. Les débits utilisés habituellement atteignent environ 3 NL.h^{-1} . Ils permettent d'obtenir, selon les montages, avec une très faible consommation, des temps de réponse de plusieurs minutes qui donnaient entièrement satisfaction pour des applications courantes de capteurs. Il en est tout autrement dans le domaine des applications automobiles

et le cahier des charges est, sur ce point, très exigeant puisqu'il demande mieux que le dixième de seconde !

FASCETTA [1] constatait d'ailleurs des dérives très lentes, de plusieurs dizaines de minutes, lorsque ses capteurs étaient exposés à des « créneaux » de concentrations gazeuses. L'occasion était donc propice à augmenter la vitesse linéaire des gaz traversant le tube de quartz placé dans le four vertical. Le calcul montre en effet qu'à trois normaux-litres par heure (3 Nl.h^{-1}), débit utilisé, le gaz met 5 minutes environ pour atteindre la zone chaude du four où se trouveront les éléments sensibles à étudier. Or, nous savons que des gaz, comme le monoxyde d'azote, réagissent rapidement en présence d'air, même à la température ambiante [2], et que les réactions sont liées au temps de séjour NO-O₂ et sont d'autant plus importantes, à temps égal de séjour, que la concentration initiale du polluant à diluer est élevée. Nous formons alors du dioxyde d'azote, lui-même en équilibre avec le peroxyde d'azote selon les réactions :



Les proportions molaires du peroxyde et du dioxyde en équilibre étant, dans le cas de la dernière réaction, fonction de la température du mélange.

Il en est de même, dans une moindre mesure, de la transformation du CO en CO₂ par élévation de température lorsque l'on sait que ce gaz va rencontrer nos supports matériels de l'expérimentation : le quartz (SiO₂ + impuretés : Na₂O, CaO, etc ...), les isolants en alumine (Al₂O₃, souvent sous forme alpha), et les parties métalliques en aciers inoxydables (Fe, Co, Ni, etc ...) du support et du thermocouple utilisés.

Une bonne maîtrise du temps de réponse du système complet de préparation du mélange est essentielle pour l'étude des capteurs à gaz, le cas idéal étant d'obtenir pour le montage un temps inférieur à celui du capteur.

Toutes les raisons évoquées précédemment nous ont donc incité à augmenter de manière appréciable -d'un facteur 10 à 30- le débit habituellement utilisé, divisant ainsi

d'autant le temps de réponse du montage. Finalement, nous avons adopté la solution apportée par les débitmètres massiques régulateurs qui offrent plusieurs avantages :

- fonctionnement entre 10 et 100 % de leurs débits nominaux tout en conservant encore de bonnes caractéristiques,
- possibilité d'imposer leurs consignes de fonctionnement par des convertisseurs électroniques grâce à un programme informatique,
- possibilité de *vérifier* leur bon fonctionnement grâce à l'acquisition d'un signal électrique proportionnel à l'ouverture de la vanne de régulation,
- débit nominal de l'ordre du litre par heure pour les gammes les plus petites.

Cependant, si l'on veut couvrir une gamme de concentration importante, il est nécessaire d'associer deux régulateurs ayant des gammes différentes. Nous allons étudier à partir d'un exemple, la gamme couverte par deux débitmètres montés en parallèle, dont le débit commun des sorties rejoint **le débit fixe**, très supérieur, de la dilution finale constituée par de l'air propre.

Il devient possible dès lors de diluer une bouteille contenant quelques pour-cent du volume de gaz toxique à expérimenter.

Exemple : Débit fixe de dilution = 140 Nl.h^{-1}

Débitmètre n° 1 = 1 Nl.h^{-1}

Débitmètre n° 2 = 5 Nl.h^{-1}

Bouteille de polluant CO, NO ou NO₂ = 7 % vol. (70000 ppm)

- Calcul de la concentration minimale par l'emploi du débitmètre n° 1 à 10 % de consigne :

$$C_{\min} = \frac{70000 \cdot 0,1}{(140 + 0,1)} \approx 50 \text{ ppm}$$

- Calcul de la concentration maximale par l'emploi des deux débitmètres à 100 % de leurs consignes :

$$C_{\max} = \frac{70000 \cdot (5+1)}{(140+5+1)} \approx 2900 \text{ ppm}$$

Nous constatons, d'après ces calculs, que le débit de 140 NL.h^{-1} crée un bon rapport de dilution pour un mélange initial choisi à quelques pour-cent volume. Outre une économie appréciable, cette solution apporte la garantie de la stabilité du mélange au cours du temps et donc la possibilité de travailler toujours dans les mêmes conditions.

Les caractéristiques d'un régulateur débitmètre massique (R.D.M.) sont données généralement à son débit nominal. La reproductibilité donnée à 1 %, atteint 10 % lorsqu'on l'utilise à faible débit comme dans l'exemple décrit précédemment. Les incertitudes relatives, liées à l'emploi de trois débitmètres, atteignent donc 13 % vers ces faibles débits.

En fait, l'inconvénient majeur d'un débitmètre massique est qu'il peut débiter faiblement pour une consigne nulle. C'est la raison pour laquelle l'électrovanne EV_2 de la figure 4 sépare le mode « oxyde d'azote » du mode « CO ».

I.3. Caractéristiques résumées du banc de dilution

- ❑ Nombre de gaz dilués : 3 (CO, NO et NO₂) -non limitatif-.
- ❑ Gaz de dilution : air filtré du réseau (d'autres sources peuvent être connectées).
- ❑ Temps de réponse : environ 45 secondes avec l'emploi d'un tube en quartz (5 à 10 secondes avec les tubes en aciers inoxydables).
- ❑ Analyse des gaz introduits (CO, NO, NO₂, CH₄, CO₂) sans employer de pompe pour le prélèvement, grâce à une légère surpression en amont du four.

- Analyse des gaz provenant de réactions possibles pendant le transfert (CO_2 , CH_4 , NO , NO_2) en aval du four.
- Comparaison de l'analyse chimique avec le taux réel fourni par les débitmètres massiques grâce aux signaux de leurs vannes de régulation.
- Four 1000°C équipé d'une régulation silencieuse, sans relais, limitée par une sécurité haute réglable.
- Gestion complète de l'automatisme par un micro-ordinateur de type PC avec acquisition et sauvegarde des données.
- Possibilité de commuter en mode manuel.

I.4. Etude et fonctionnement du four vertical utilisé

Le four utilisé pour toutes les expériences suivantes est un ancien modèle de four vertical de marque ADAMEL employé en analyse thermique différentielle (ATD) ou gravimétrie (ATG). Sa représentation est donnée figure 1.

Il comporte un circuit de refroidissement par circulation d'eau et dispose d'une zone centrale homogène en température d'environ 10 centimètres à $\pm 25^\circ\text{C}$ environ (le faisceau de courbes est représenté sur la figure 2).

Sa température maximum est de 1050°C sous 8 ampères continus, en 220 volts.

Une sécurité haute, utilisant le thermocouple de type K placé sous l'échantillon, limite la température du four à 780°C .

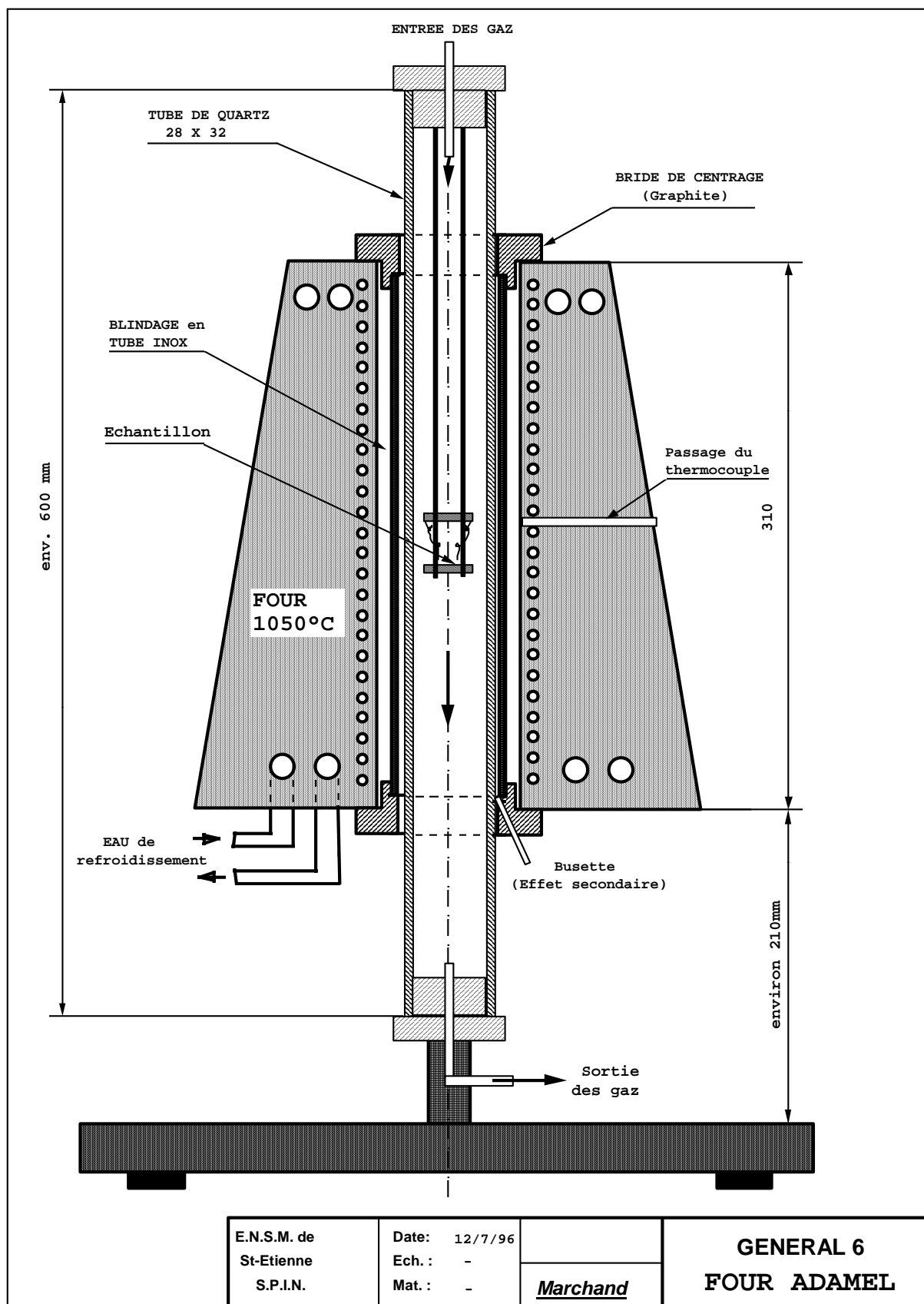


Figure 1 : schéma du four utilisé.

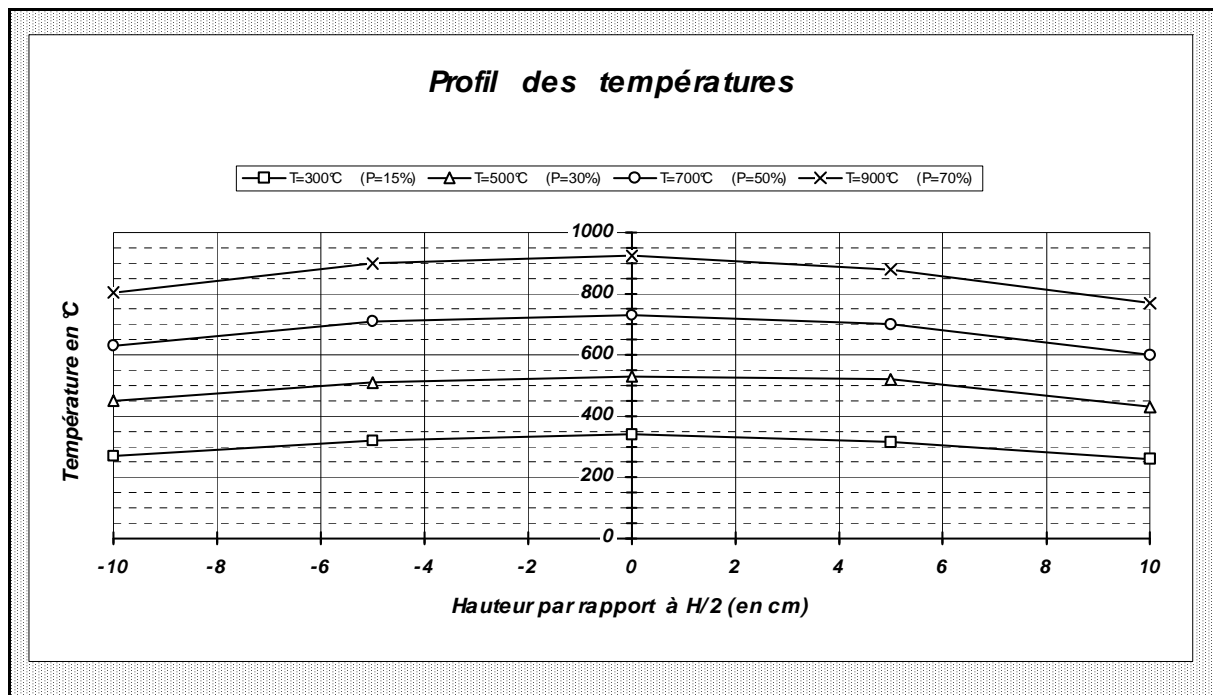


Figure 2 : températures relevées à l'intérieur du tube de quartz selon son axe vertical.

La régulation est assurée par le microprocesseur d'un régulateur « Microcor III » de la société CORECI. En cas de rupture du thermocouple, une sécurité (Y_3) coupe le bloc de puissance constitué d'un triac 20 ampères commandé par la sortie logique du régulateur. Le relais interne (Y_1) a été déconnecté de façon à rendre l'ensemble de la régulation silencieux et sans parasite. Le schéma électrique est représenté sur la figure 3.

On peut se poser la question de savoir si un tel débit, constitué principalement par de l'air, ne va pas refroidir l'échantillon. Aussi, nous vérifierons dans l'Annexe 2 que le gaz arrive à une température voisine du capteur placé au centre du four.

Les résultats de deux calculs, conduits à partir de deux modèles différents empruntés à la littérature [3], montrent que l'on dispose, par le seul mode de la convection thermique, d'une énergie très supérieure à celle nécessaire pour élever la température des gaz. Nous pouvons considérer dès lors, que même à 70 litres par heure, le gaz ne refroidit pas l'échantillon placé au centre du four.

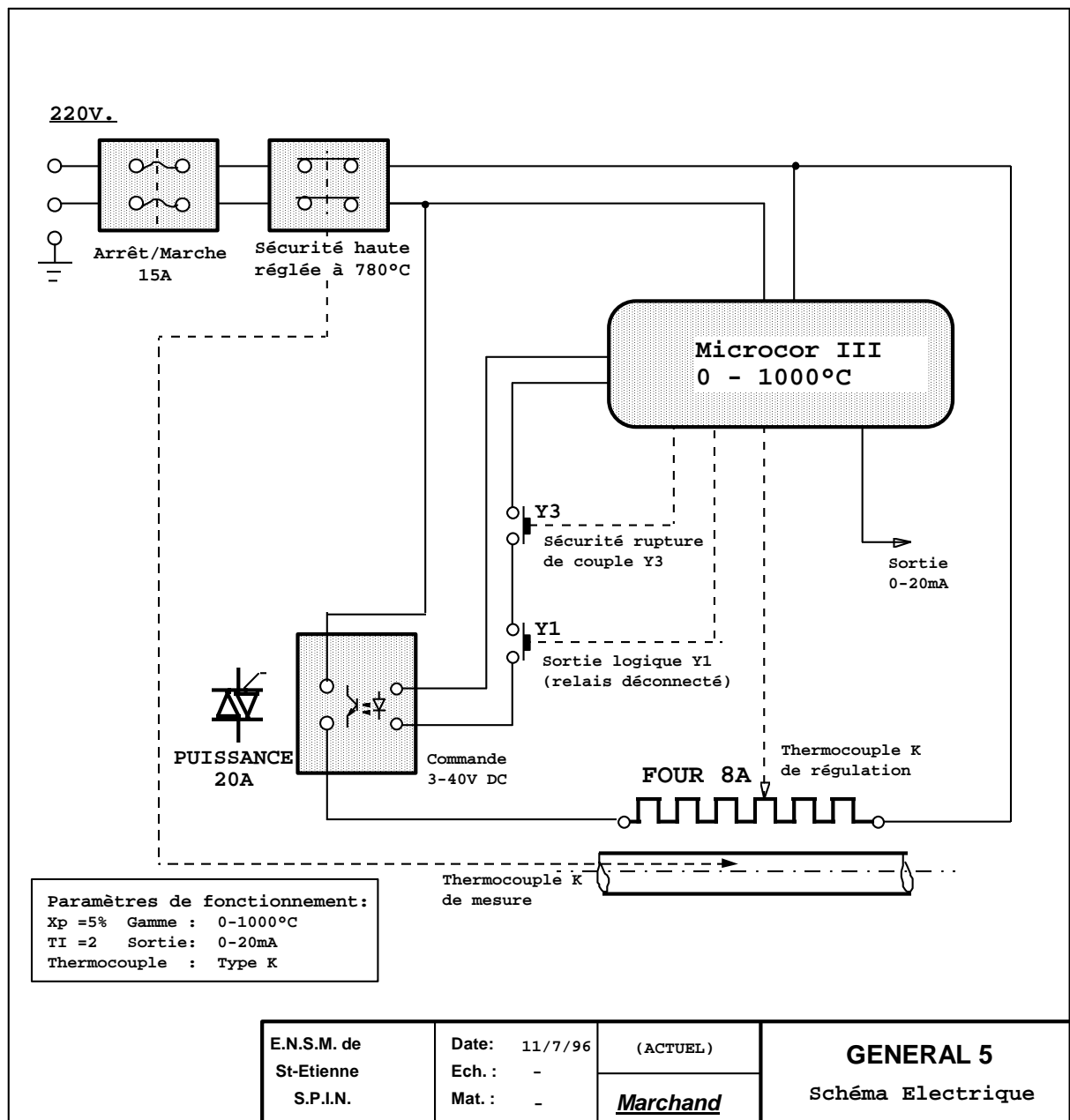


Figure 3 : schéma électrique de l'installation du four.

I.5. Analyse des gaz

I.5.1. Description des analyseurs utilisés

Nous avons pu disposer des analyseurs de gaz suivants :

- 1 analyseur infrarouge non dispersif à trois cellules de mesures (CO, CO₂, CH₄) : type URAS IIE de la société Hartman et Braun,
- 1 analyseur à chimiluminescence pour les gaz NO et NO_x : type AC3 de la société Environnement S.A.,
- 1 analyseur supplémentaire infrarouge (CO, NO) : type URAS II pour surveiller les teneurs en CO du laboratoire. Une alarme sonore réglée à 15 ppm était connectée au relais de sortie. La voie NO, peu sensible, n'a pas été utilisée.

1.5.2. Avantages et inconvénients de ces matériels

L'analyseur infrarouge présente l'avantage de comporter des cuves dans lesquelles la vitesse des gaz n'est pas critique et nous n'avons d'ailleurs pas utilisé la pompe de circulation interne. Le volume des cuves étant fixé, seul le débit du gaz échantillon fixe le temps de réponse de cet analyseur. On pourra alors suivre simultanément les concentrations de CO et de CO₂. Ces gaz sont détectés spécifiquement dans l'infrarouge par une méthode non dispersive grâce à des détecteurs capacitifs contenant du CO ou du CO₂ qui jouent le rôle du filtre d'absorption. La bande d'absorption utilisée dans l'infrarouge se situe entre 2 et 8 microns.

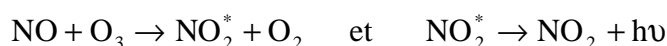
L'analyseur utilisé pour les oxydes d'azote présente l'inconvénient d'être conçu pour les teneurs faibles de l'environnement. Nous ne pouvons l'utiliser sur la gamme 10 ppm (parfois 1 ppm) qu'après avoir dilué une seconde fois notre échantillon gazeux d'un facteur 200 environ.

Le débit d'aspiration de cet appareil, assuré par sa propre pompe est de 70 Nl.h⁻¹ prélevé obligatoirement à la pression atmosphérique.

Cela sera sans inconvénient si l'on choisi un débit total de 180 Nl.h⁻¹ pour cette seconde dilution rendue obligatoire, le surplus étant évacué à la pression atmosphérique également.

Ce type d'analyseur, très ancien, demande à être vérifié périodiquement, car il utilise, pour détecter le NO₂, un four à copeaux de molybdène chauffé à 340°C dont l'efficacité catalytique diminue au cours du temps. Ce four, très récent, équipe les analyseurs actuels -AC31M- dont le débit d'aspiration est plus faible : 35 Nl.h⁻¹.

Le NO₂ oxyde ce métal et, sous la forme réduite du monoxyde (NO) devient détectable par la chimiluminescence. Cette technique utilise de l'ozone en large excès pour suivre la réaction suivante :



NO₂^{*} représentant la molécule à l'état excité. Le spectre du rayonnement émis se situe entre 610 et 1200 nm. Le photomultiplicateur, placé derrière un filtre optique adapté à ce spectre fournit un signal électrique proportionnel aux photons émis.

L'ozone est produit par les effluves électriques situées entre deux plaques métalliques soumises à une très haute tension et entre lesquelles circule de l'air sec.

1.5.3. Analyse des gaz avant et après passage sur le capteur

Pour bien étudier la composition moyenne des gaz réellement injectés et suivre leurs réactions à travers notre dispositif, il nous a paru indispensable de prélever -sans interrompre le débit passant sur l'échantillon- d'abord le gaz injecté et ensuite, les gaz sortant du four. Cette considération nous a conduit à adopter un montage de type « va et vient » réalisé par les deux électrovannes EV₃ et EV₄ qui sont commandées simultanément.

Un débitmètre massique -sans perte de charge- mesure, *sans le réguler*, le débit permanent qui passe sur l'échantillon et détecte ainsi les légères différences qui peuvent avoir lieu lors des commutations dues aux analyses amont/aval.

Toutes ces considérations : choix des gaz, dilutions, deux prélèvements, etc ..., nous ont conduit au schéma général des fluides représenté sur la figure 4.

[illegible]

16

I.6. Description et comportement des différents porte-échantillons utilisés

I.6.1. Porte-échantillon n°1 en acier inoxydable

Afin de vérifier le bon fonctionnement de l'ensemble de l'installation, nous avons dû placer au centre du four, à l'intérieur du tube de quartz véhiculant nos mélanges gazeux, un élément sensible élaboré par l'équipe « Chimie-Physique des Semi-Conducteurs ».

Ces éléments, en phase d'étude, fournissent en effet, selon la température, une tension électrique proportionnelle à la concentration des espèces gazeuses comme le CO. Ils sont élaborés à partir d'alumine bêta traitée [1] et les deux couches de métaux précieux (or et platine) doivent être au contact du gaz à détecter.

Chaque couche métallique, épaisse de quelques milliers d'Angström, doit être reliée à l'une des deux bornes d'un voltmètre par l'application d'un plot d'or relié à la sortie du montage par un fil très fin, en or également.

Nous avons utilisé la première voie du multiplexeur modèle 705 couplé au voltmètre modèle 196 de la société Keithley pour mesurer ce signal électrique.

Nous avons donc été conduits à construire un porte-échantillon résolvant tous ces problèmes :

- maintien de l'élément sensible dans la zone chaude centrale du four,
- sortie des deux fils d'or vers notre voltmètre,
- mesure de la température *réelle* de l'embase qui supporte l'élément sensible.

Ce premier porte-échantillon (figure 5) a été construit rapidement avec des pièces métalliques disponibles qui, modifiées et sans assemblage par vis, a permis de reproduire des résultats déjà connus sous CO. Le maintien de l'ensemble du système sur l'extrémité supérieure du quartz est assuré par un bouchon mâle en téflon à gorges et à joint torique.

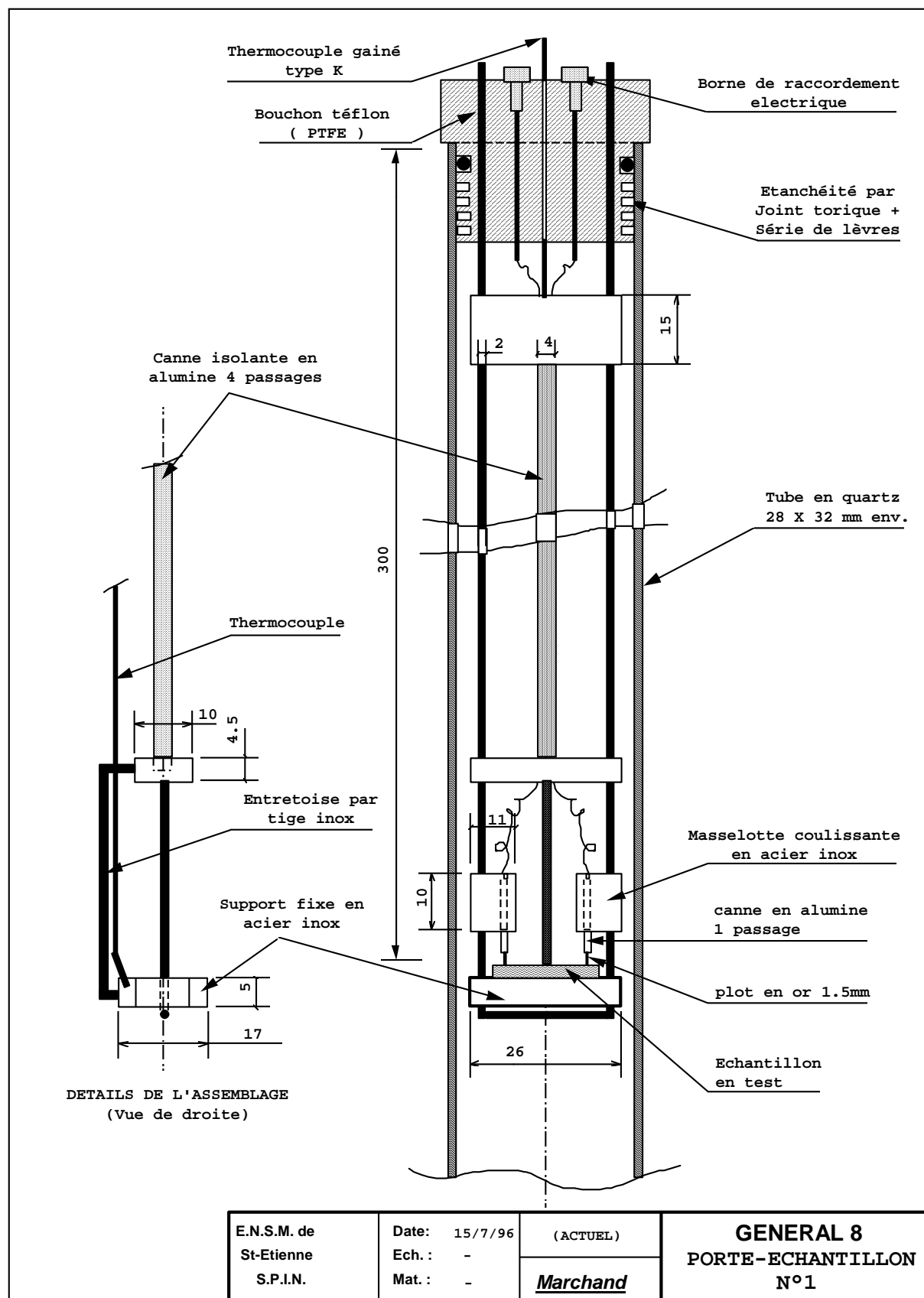


Figure 5 : porte-échantillon n°1 en acier inoxydable.

La température de l'échantillon est mesurée par un thermocouple, de type K, logé dans l'embase massive du porte-échantillon.

Cette structure est reliée à la masse du système de mesure par la gaine métallique du thermocouple et (ou) par la jonction à la terre du pôle d'entrée négatif du voltmètre connecté à l'échantillon.

Ce porte-échantillon, qui utilise la technique de deux plots en or appliqués sur les faces planes métalliques du matériau sensible par le poids de masselottes en acier inoxydable, a permis de déceler au début des essais, un phénomène d'électroérosion vraisemblablement dû à la jonction dépôt de platine-plot d'or.

En effet, dès que le capteur nous a semblé « bruiteux », insensible aux gaz, une observation attentive nous indiquait que le platine du capteur, situé sous le plot d'or s'était « décollé » de l'alumine pour migrer et adhérer à la surface arrondie du plot d'or.

Une étude, tout à fait préliminaire, nous avait d'ailleurs indiqué quelques valeurs de tensions électriques développées par ce type de thermocouple inhabituel que constitue une jonction « Pt-Au », en le comparant à un autre thermocouple de type K (figure 6).

La pente de cette courbe, calculée sur la partie linéaire, est d'environ $12 \mu\text{V}.\text{°C}^{-1}$ valeur voisine d'un thermocouple de type R (Pt-Pt Rhodié 13 %) à $10,5 \mu\text{V}.\text{°C}^{-1}$ ou encore de type S (Pt-Pt Rhodié 10 %) à $9,5 \mu\text{V}.\text{°C}^{-1}$. Nous noterons que les signaux électriques d'un capteur, mesurés avec cette technique entre 500 et 600°C, comportent une tension additionnelle non négligeable, de 4 à 6 mV qui peut interférer sur la chaîne de mesure (Chapitre V, § III.1.).

Pour résoudre ce problème, nous avons par la suite, remplacé le plot d'or par une petite plaque de platine microsoudée à un fil de platine relié directement à l'embase électrique supérieure du bouchon en téflon. Cette petite plaque est maintenue pressée sur la partie platine du capteur par la masselotte et maintenue isolée par un élément en alumine α . Nous n'avons alors plus du tout constaté le phénomène d'électroérosion observé précédemment.

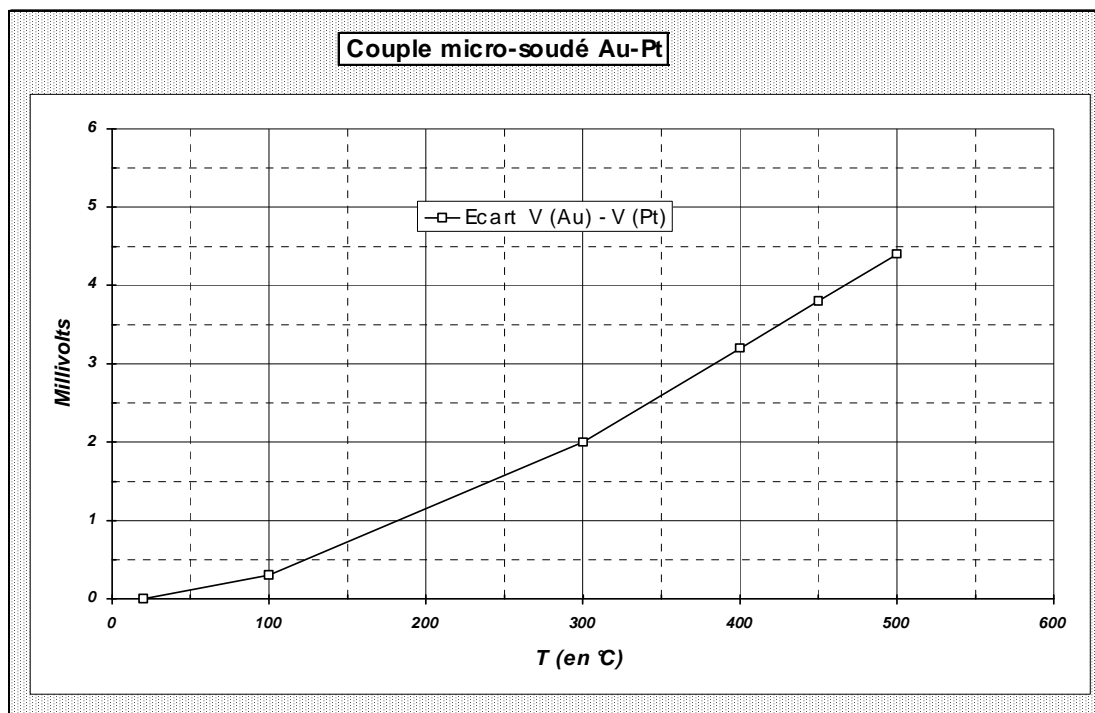


Figure 6 : couple microsoudé Au-Pt.

Nous avons remarqué également que, malgré le refroidissement du four, notre bouchon en téflon -soumis au rayonnement thermique- se dilate un peu plus que le quartz. Le bouchon du second porte-échantillon a donc été, de ce fait, de type femelle d'une surface utile plus grande pour les traversées mécaniques.

I.6.2. Porte-échantillon n°2 en alumine

Nous avons constaté, au vu des premiers résultats, qu'il devait être possible de limiter la décomposition des gaz en évitant l'usage de parties métalliques.

Il nous a donc fallu imaginer une structure très simple, présentant le minimum de métaux au contact de ces gaz. Un thermocouple de type K, *non gainé*, a été placé dans l'embase massive en alumine et remonte dans l'une des trois cannes, sans avoir été au contact du gaz **avant** la détection par l'élément sensible.

Un des objectifs de notre étude était de mettre en évidence le comportement propre de chaque catalyseur (Au, Pt). Nous pensions ainsi réaliser deux éléments sensibles *indépendants* Au-Ag et Pt-Ag et les exposer *simultanément* aux mêmes gaz, à la même température. L'argent, autre métal noble, devient dans ce cas une référence commune. Ceci explique la forme en V de l'embase massive en alumine, capable de recevoir deux échantillons.

L'ensemble de ce porte-échantillon n°2 est représenté sur la figure 7.

I.7. Gestion de l'automatisme. Acquisition des données et traitement des résultats

Nous avons pu disposer d'un multimètre numérique de type 196 de la société Keithley associé à un multiplexeur 16 voies (type 705) de la même société qui, grâce à leurs liaisons HPIB, sont commandés par un micro-ordinateur type PC 486 SX 25 (figure 8) équipé :

- d'une carte PC 488 C.E.C. (Capital Equipment Corporation) pour la liaison HPIB/GPIB,
- d'une imprimante sur le port LPT1,
- d'un coffret à 8 sorties logiques et 4 sorties analogiques sur le port LPT2 pour la commande des débitmètres massiques.

Ce coffret contient une électronique basée notamment sur un convertisseur numérique analogique (CNA) 8 bits, à quatre voies. Grâce à ce système, chacun des quatre régulateurs débitmètres massiques -A à D- reçoit, en temps voulu par le programme informatique, une consigne variant de 10 à 100 % de son débit nominal. Les sorties logiques servent à commuter des électrovannes dont celle, interne, de l'analyseur des oxydes d'azote (modes NO-NO_x).

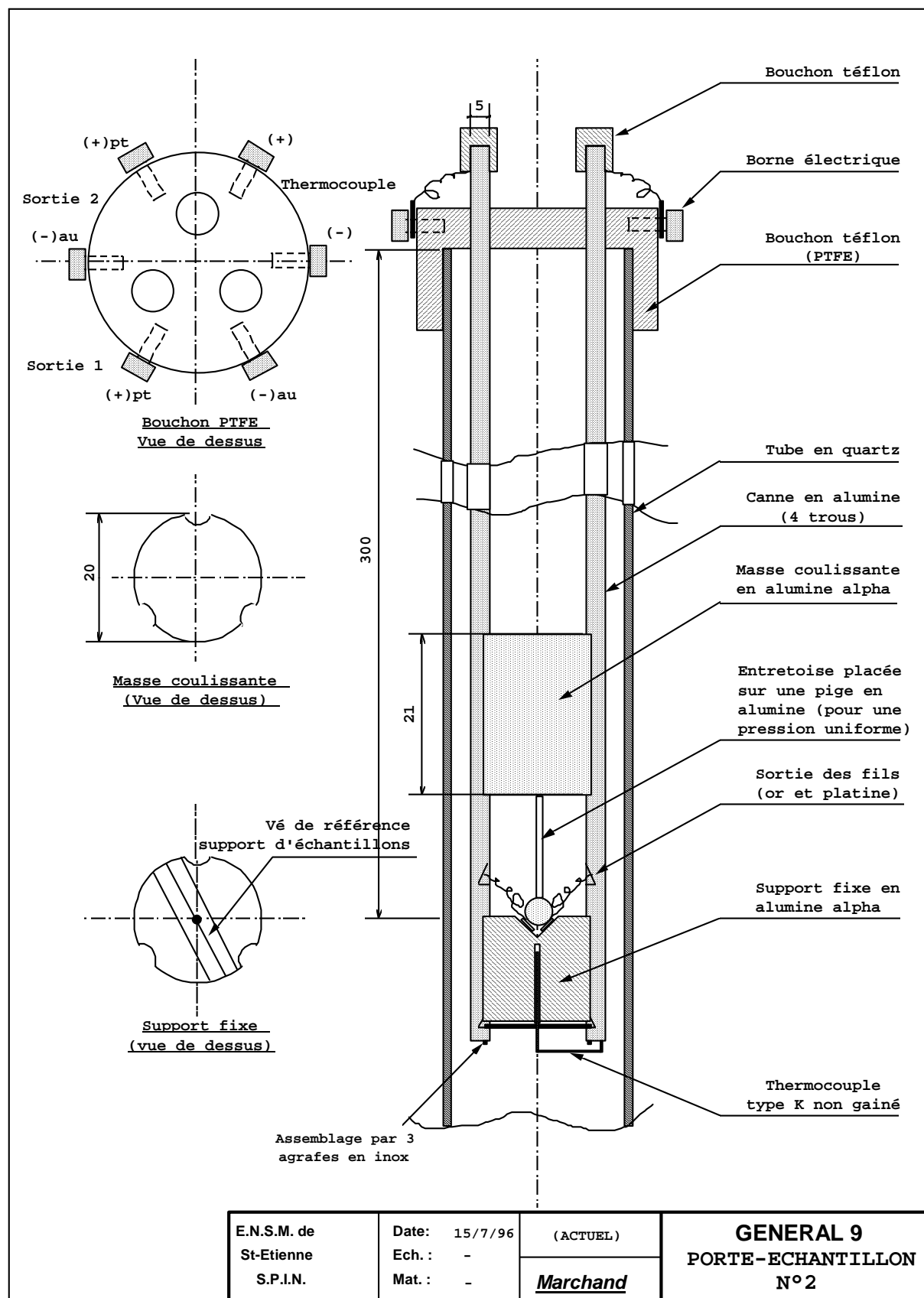


Figure 7 : porte-échantillon n°2 en alumine.

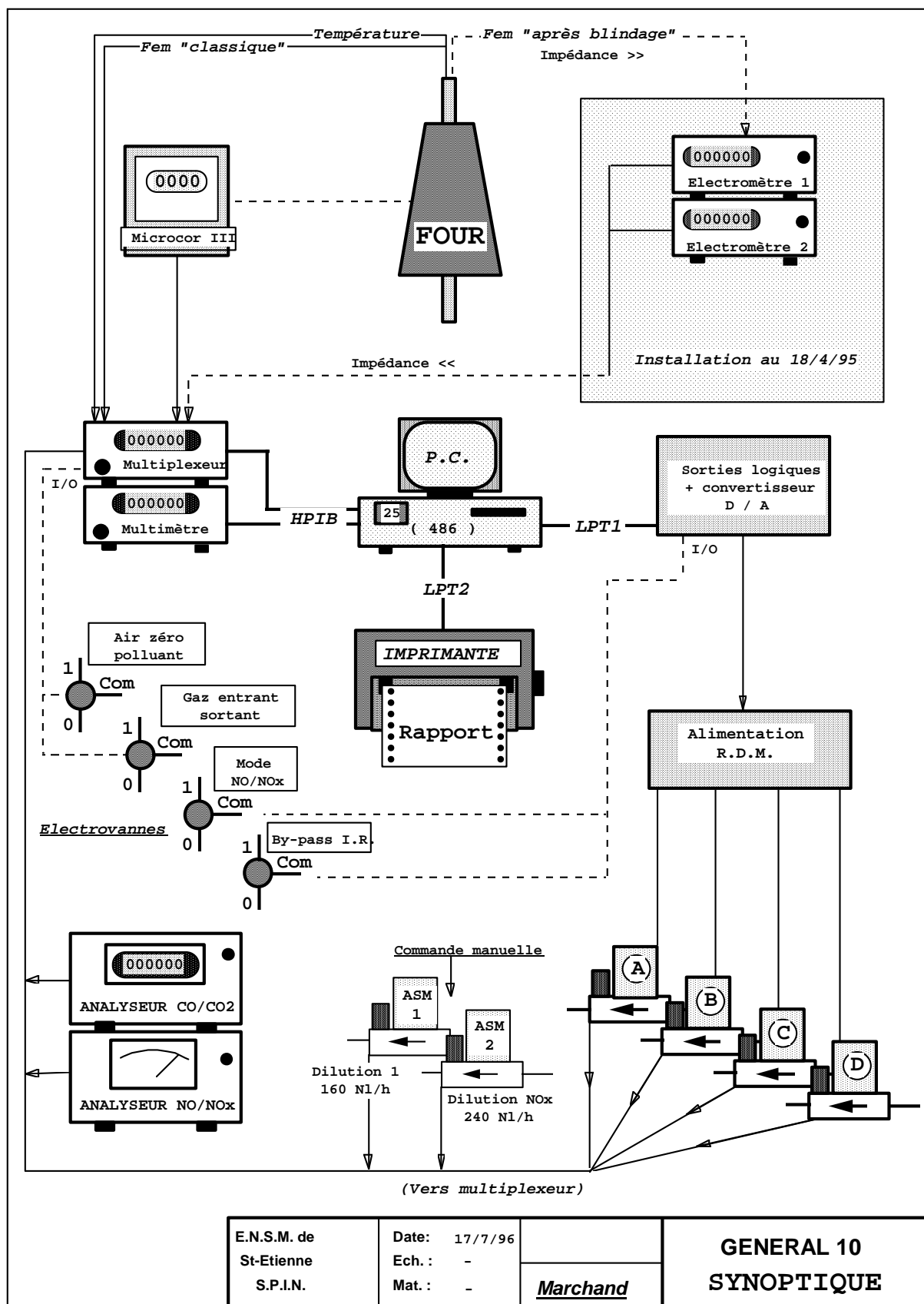


Figure 8 : synoptique de l'installation (les gaz ne sont pas représentés).

Le programme KEITH 250 (Annexe 3), modifié au cours du temps, est en langage TURBO-PASCAL 7.0. Il est conçu pour l'acquisition régulière, à intervalle de temps régulier, sur une période définie (choisie en début de programme), de tous les signaux électriques connectés au multiplexeur. Nous disposons en outre du « groupe date-heure » de début et de fin d'expérience procuré par le PC. Il permet d'exécuter les étapes suivantes :

1. Le choix du type de polluant et sa concentration maximale.
2. L'introduction de l'air de référence ou du polluant dilué (EV_1^* , EV_5 servant à « by-passer » l'analyseur infrarouge lors d'une utilisation en NO_x). Les analyseurs sont connectés à l'entrée du four.
3. L'introduction à nouveau de l'air de référence ou du polluant, les analyseurs étant connectés à la sortie du four (EV_3 couplée à EV_4).
4. Les phases 2 et 3 sont répétées 5 fois avec des concentrations de polluant de plus en plus fortes dont la dernière est choisie au départ du programme.

Une autre version de ce programme, appelée « ECONOX », gère différemment le processus d'incrémentation. Elle a été conçue pour le traitement du signal, dans le cadre du contrat déjà décrit.

La liste des paramètres apparaissant en fichier texte après une acquisition est présentée sur la figure 9.

Ce fichier est ensuite copié sur le modèle approprié, développé sous EXCEL 4, de façon à obtenir très rapidement les tableaux et les représentations graphiques « normalisés » de l'expérience.

* *EV pour électrovanne*

1ère ligne d'acquisition: Groupe date-heure (Début de manipe)	2ème ligne d'acquisition 1ère scrutation	3ème ligne d'acquisition 2ème scrut. Etc... / /	Dernière ligne d'acquisition: Groupe date-heure (Fin de manipe)																																																																																															
et Infos Personnalisées																																																																																																			
<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="5">VOIES N°</th></tr> </thead> <tbody> <tr><td>1</td><td>F.e.m. Al2O3</td><td>""</td><td>""</td><td>""</td></tr> <tr><td>2</td><td>T(°C) Echant.</td><td>""</td><td>""</td><td>""</td></tr> <tr><td>3</td><td>T0/10V uCor</td><td>""</td><td>""</td><td>""</td></tr> <tr><td>4</td><td>RDM -A (1L/h)</td><td>""</td><td>""</td><td>""</td></tr> <tr><td>5</td><td>RDM -B (5L/h)</td><td>""</td><td>""</td><td>""</td></tr> <tr><td>6</td><td>RDM -C (5L/h)</td><td>""</td><td>""</td><td>""</td></tr> <tr><td>7</td><td>RDM -D (1L/h)</td><td>""</td><td>""</td><td>""</td></tr> <tr><td>8</td><td>ASM -1 (400 L/h)</td><td>""</td><td>""</td><td>""</td></tr> <tr><td>9</td><td>ASM -2 (300 L/h)</td><td>""</td><td>""</td><td>""</td></tr> <tr><td>10</td><td>NO/NOx - AC3</td><td>""</td><td>""</td><td>""</td></tr> <tr><td>11</td><td>CO - URAS10E</td><td>""</td><td>""</td><td>""</td></tr> <tr><td>12</td><td>CO2 - URAS10E</td><td>""</td><td>""</td><td>""</td></tr> <tr><td>13</td><td>CH4 - URAS10E</td><td>""</td><td>""</td><td>""</td></tr> <tr><td>14</td><td>SETARAM 50 L/h</td><td>""</td><td>""</td><td>""</td></tr> <tr><td>15</td><td>Brun</td><td>""</td><td>""</td><td>""</td></tr> <tr><td>16</td><td>vert</td><td>""</td><td>""</td><td>""</td></tr> <tr><td>17</td><td>blanc</td><td>""</td><td>""</td><td>""</td></tr> <tr><td>18</td><td>jaune</td><td>""</td><td>""</td><td>""</td></tr> </tbody> </table>					VOIES N°					1	F.e.m. Al2O3	""	""	""	2	T(°C) Echant.	""	""	""	3	T0/10V uCor	""	""	""	4	RDM -A (1L/h)	""	""	""	5	RDM -B (5L/h)	""	""	""	6	RDM -C (5L/h)	""	""	""	7	RDM -D (1L/h)	""	""	""	8	ASM -1 (400 L/h)	""	""	""	9	ASM -2 (300 L/h)	""	""	""	10	NO/NOx - AC3	""	""	""	11	CO - URAS10E	""	""	""	12	CO2 - URAS10E	""	""	""	13	CH4 - URAS10E	""	""	""	14	SETARAM 50 L/h	""	""	""	15	Brun	""	""	""	16	vert	""	""	""	17	blanc	""	""	""	18	jaune	""	""	""
VOIES N°																																																																																																			
1	F.e.m. Al2O3	""	""	""																																																																																															
2	T(°C) Echant.	""	""	""																																																																																															
3	T0/10V uCor	""	""	""																																																																																															
4	RDM -A (1L/h)	""	""	""																																																																																															
5	RDM -B (5L/h)	""	""	""																																																																																															
6	RDM -C (5L/h)	""	""	""																																																																																															
7	RDM -D (1L/h)	""	""	""																																																																																															
8	ASM -1 (400 L/h)	""	""	""																																																																																															
9	ASM -2 (300 L/h)	""	""	""																																																																																															
10	NO/NOx - AC3	""	""	""																																																																																															
11	CO - URAS10E	""	""	""																																																																																															
12	CO2 - URAS10E	""	""	""																																																																																															
13	CH4 - URAS10E	""	""	""																																																																																															
14	SETARAM 50 L/h	""	""	""																																																																																															
15	Brun	""	""	""																																																																																															
16	vert	""	""	""																																																																																															
17	blanc	""	""	""																																																																																															
18	jaune	""	""	""																																																																																															

Figure 9 : connexion du multiplexeur et méthode d'acquisition.

Les modèles de traitement de fichier, adaptés aux types de gaz (3 gaz), au nombre de capteurs (1 ou 2) sont donc nombreux et ont évolué également au cours du temps.

Un exemple concret suivi d'un commentaire expliquant le déroulement de l'expérience est donné en Annexe 4.

Il est important de remarquer que le programme est séquentiel et qu'un délai d'attente est imposé après une série d'acquisition. Cet intervalle de temps séparant deux points, est indiqué sur le modèle de l'Annexe 4.

Lorsque le capteur est balayé par de l'air propre, sa fem est enregistrée séquentiellement, puis la nouvelle valeur observée avec le polluant est également enregistrée. La différence de ces deux valeurs de fem constitue le résultat unique de la fem attribuée à « l'effet » du créneau de concentration gazeuse envoyé sur le capteur.

CHAPITRE II

Premiers essais et difficultés rencontrées

II.1. Utilisation du porte-échantillon n°1 pour un premier capteur à alumine bêta

Le premier élément sensible installé sur l'embase métallique du porte-échantillon n°1 était constitué d'une plaque massive d'alumine bêta (d'environ 15 x 7 x 1 mm), obtenue par frittage, sur laquelle deux dépôts métalliques d'or et de platine ont été effectués par évaporation sous vide. Une représentation schématique en est donnée par la figure 10. Un petit espace de quelques millimètres sépare ces couches déposées sur la même face de l'alumine traitée au SO₂. Le traitement par ce gaz est amplement décrit et expliqué dans la thèse [1] déjà citée. Il a pour but de stabiliser le matériau d'alumine β/β'' par la formation d'une couche de sulfate de sodium et de rendre plus sensible le matériau vis-à-vis des gaz comme le CO ou le SO₂ tout en améliorant sa stabilité au cours du temps.

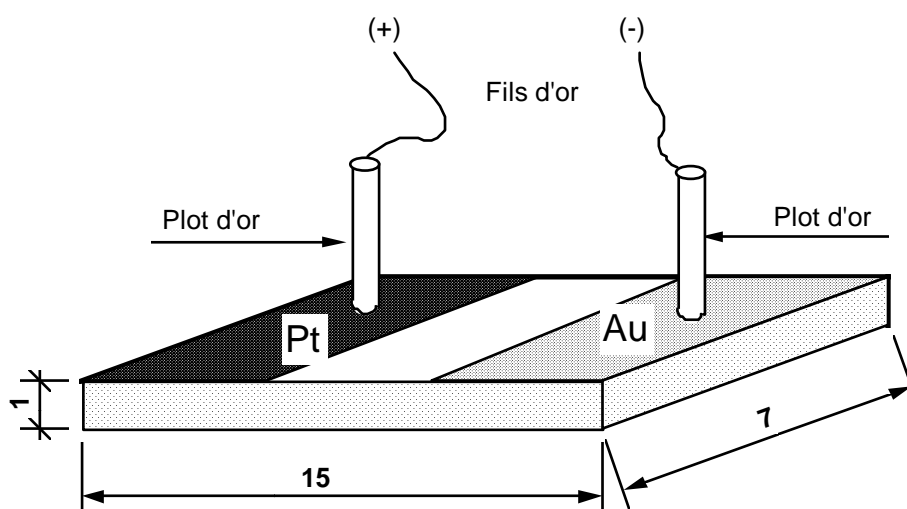


Figure 10 : représentation schématique d'un élément sensible de type « massif ».

Le multimètre modèle 196, connecté directement aux deux plots d'or placés respectivement sur les deux faces métallisées de l'élément sensible, a donc mesuré la différence de potentiel qui s'y établit, sous l'impédance réelle du calibre utilisé soit 11 M Ω (1,1.10⁷ Ω).

Les valeurs obtenues, lorsqu'elles sont stabilisées, correspondent aux états d'équilibres électriques de l'ensemble du montage expérimental exposé à la phase gazeuse correspondante, en mouvement, composée soit de l'air filtré du réseau, soit du polluant CO dilué avec le même air propre.

II.1.1. Résultats à 470°C

Nous donnons en figure 11 une représentation globale des résultats obtenus à cette température.

Les expériences, répétées plusieurs fois, ont pu faire l'objet d'un calcul de moyenne pour des teneurs allant de 20 à 2000 ppm de CO. Nous avons voulu représenter sur le même diagramme l'évolution de la fem « air zéro » sous les séries correspondantes de concentration en CO de façon à mettre en évidence le caractère peu répétitif des séquences air zéro/(air + polluant).

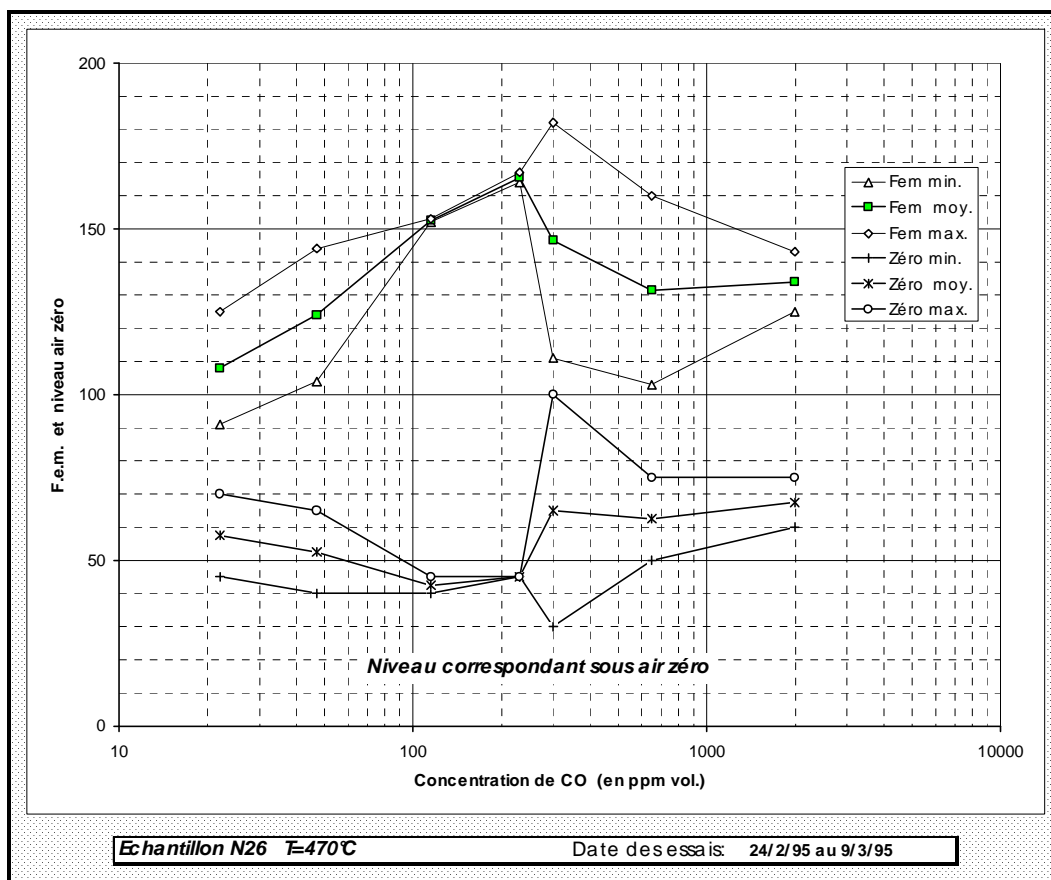


Figure 11 : résumé des résultats de l'échantillon N26 à 470°C.

Dans la partie haute du diagramme, figurent trois courbes traitées classiquement : on retranche de la ddp observée par un créneau de concentration de CO, la ddp observée lors du balayage sous air propre avant et après ce créneau.

Dans la partie basse, figurent trois autres courbes correspondant aux ddp observées sous air zéro pendant le déroulement des essais. L'axe des abscisses est à considérer, dans ce cas, comme une échelle de temps.

Les courbes représentent les valeurs maximales et minimales observées ainsi que la moyenne correspondante au cours de plusieurs essais.

Nous constatons ainsi :

1. La valeur de la ddp sous air fluctue selon le temps d'une manière importante (effets de mémoire).
2. 🕒 La valeur obtenue sous CO, affectée également par l'histoire de l'échantillon, n'est vraiment importante que pour un domaine restreint de concentration gazeuse.

Pour de fortes concentrations, ces deux niveaux se rapprochent, cumulant leurs défauts.

II.1.2. Résultats à 620°C

Le même élément sensible, porté à 620°C, nous a fourni cette fois un signal électrique beaucoup plus cohérent et reproductible, que ce soit sous air ou sous CO (figure 12).

Nous obtenons également une première représentation sensiblement linéaire de la différence de potentiel : (ddp gaz) - (ddp air propre), appelée fem par la suite, en fonction du logarithme de la concentration correspondante du gaz étudié.

La pente relevée pour ces essais est de l'ordre de + 75 mV par décade de concentration gazeuse. On note, toutefois, une déformation pour des concentrations au-delà de 1000 ppm environ, qui montre une tendance à la saturation : la concentration des gaz injectés n'est plus totalement utilisée dans la réaction physico-chimique.

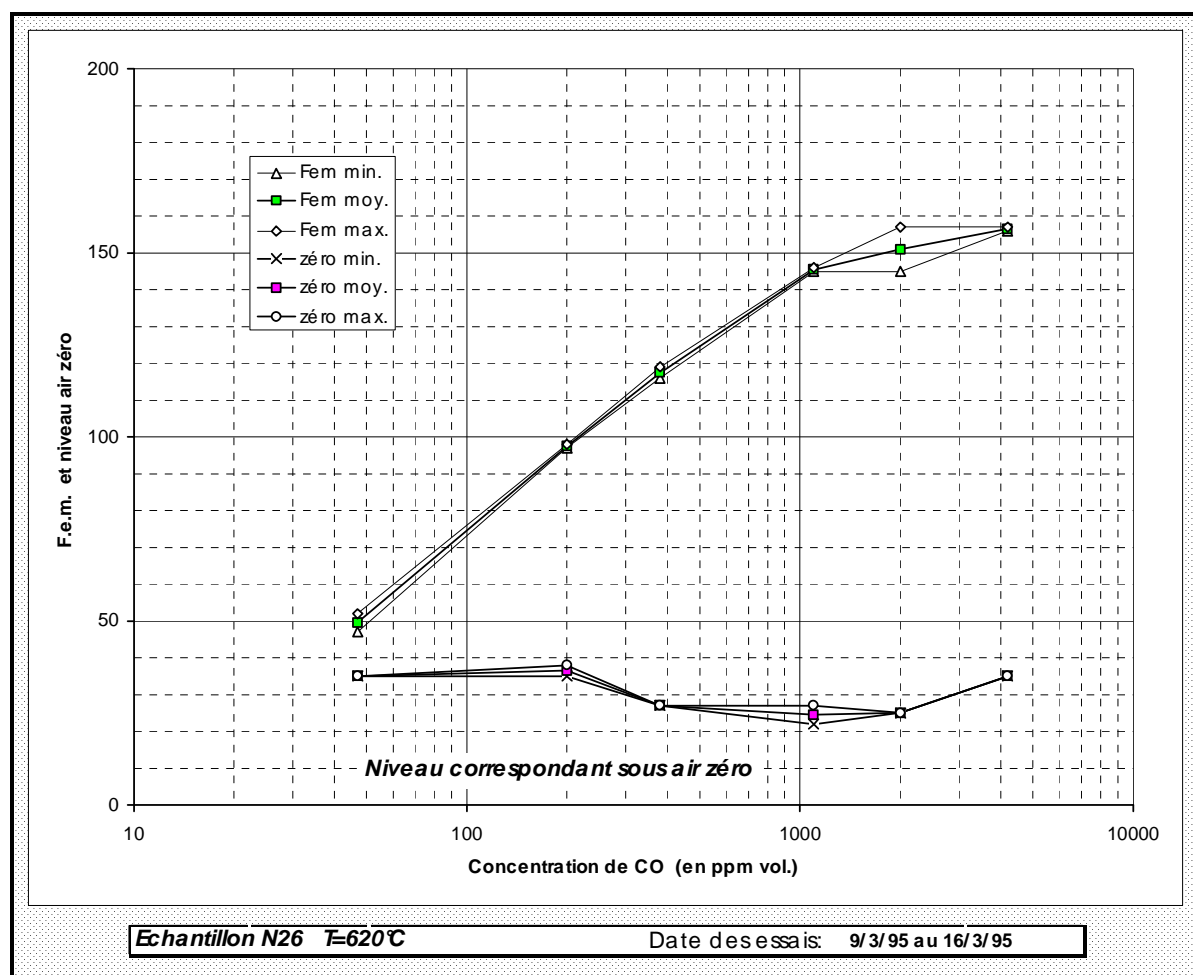


Figure 12 : résumé des résultats de l'échantillon N26 à 620°C.

II.2. Etude élargie à différentes températures et plusieurs gaz, de capteurs élaborés de diverses façons

D'une manière générale, tous les essais entrepris sur des éléments sensibles d'origines différentes (alumine bêta frittée ou déposée en couche épaisse par un procédé appelé « sol-gel ») montrent qu'il n'existe pas de différences significatives dues à la **préparation** du substrat.

Nous retrouvons, en effet, toujours les mêmes résultats, c'est-à-dire une sensibilité plus ou moins constante, à même température, d'un échantillon à l'autre mais qui varie considérablement avec la température pour changer de signe parfois.

II.2.1. Résultats obtenus avec le CO

Le réseau de figures ci-après (figure 13) illustre ces propos pour les gaz CO, NO et NO₂ sur l'échantillon sérigraphié N950.

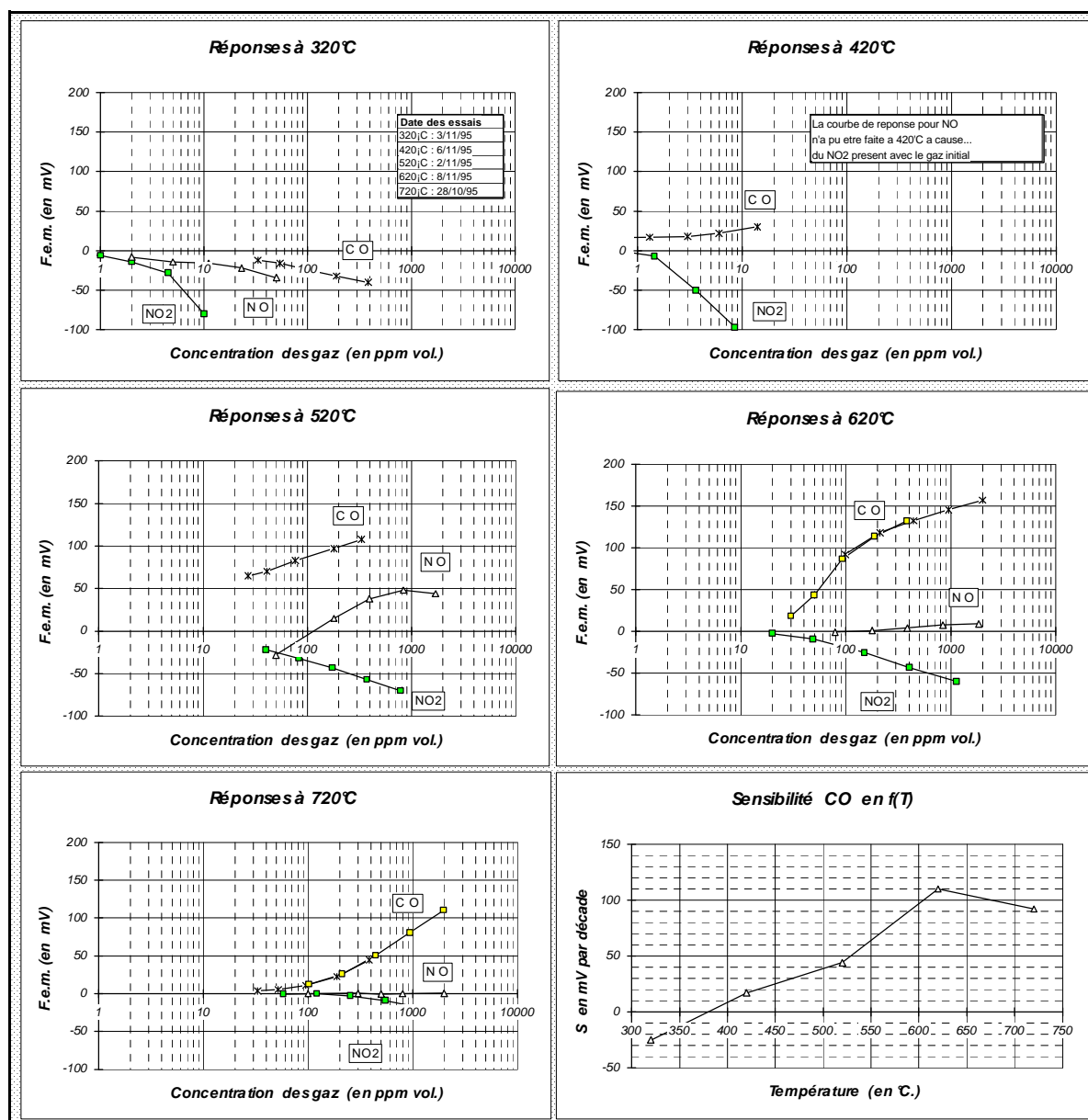


Figure 13 : réponses à différents gaz de l'échantillon N950 soumis à diverses températures.

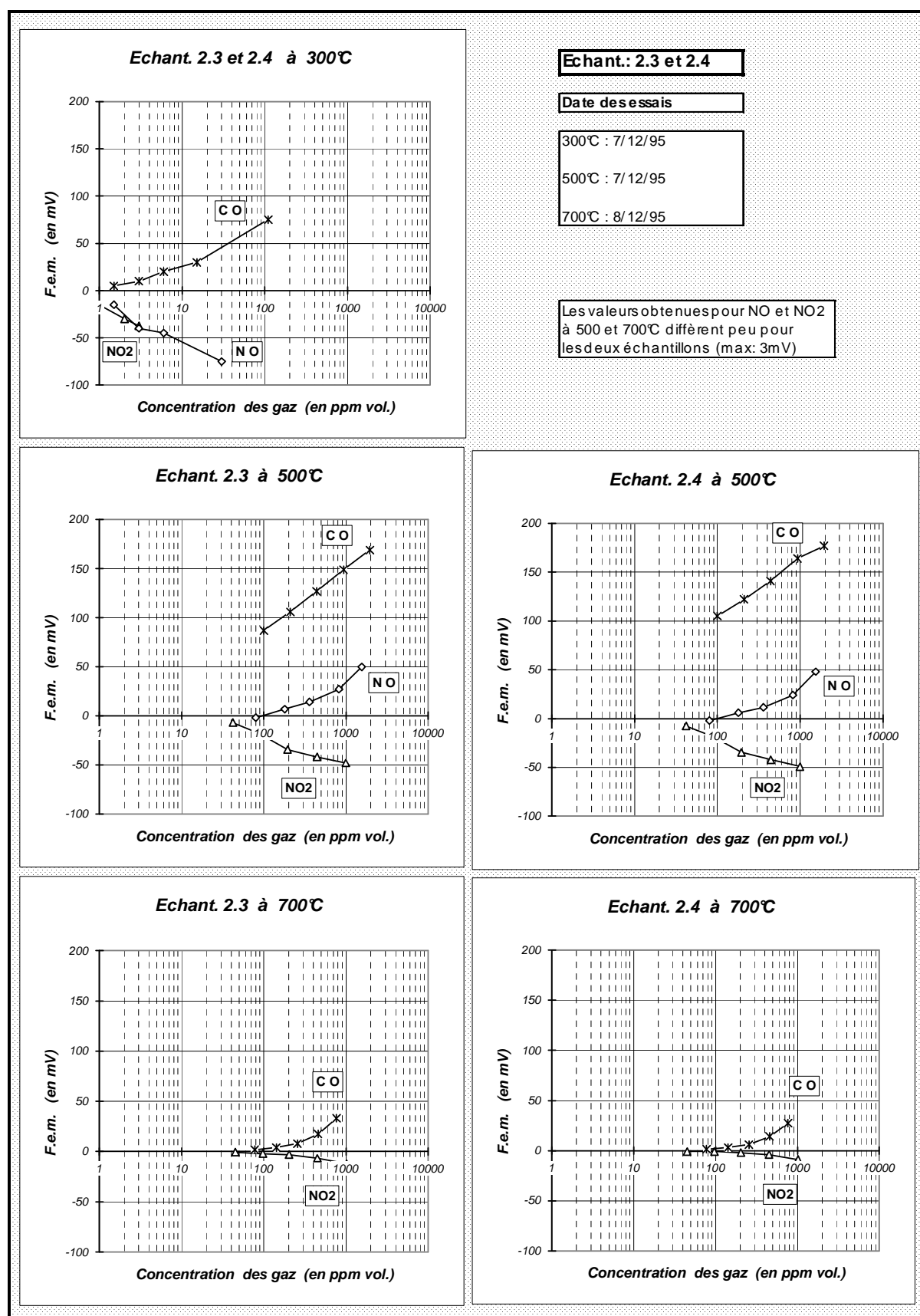


Figure 14 : réponses à différents gaz des échantillons 2.3 et 2.4 pour trois températures.

Nous notons pour le CO un maximum de sensibilité positive vers des températures de 600°C environ et trouvons une zone de température (350 à 450°C) où la réponse, au contraire, est très faible. Nous le vérifions sur un autre exemple (figure 14) fourni par deux éléments de type « sérigraphié couche épaisse » composé d'un mélange d'alumine β et de verre dopé. Nous remarquons également que l'amplitude du signal électrique s'amointrit en-dessous de 520°C ainsi que la dynamique de la gamme des concentrations mesurables, exception faite pour le NO₂.

II.2.2. Résultats obtenus avec le NO₂

Nous avons remarqué que, dans tous les cas où l'élément sensible présentait une pente positive, non négligeable, pour le gaz CO, le signal électrique observé avec le NO₂ présentait une pente de signe contraire. Pour étudier ce gaz, sans saturer le capteur, nous avons dû utiliser des concentrations très faibles aux basses températures (de 0,8 à 10 ppm) grâce à une seconde bouteille contenant 500 ppm de NO₂ au lieu de 5 % volume.

Cela nous a permis de constater l'excellente sensibilité du capteur pour ce type de gaz, entre 300 et 450°C et de comprendre qu'à ces températures, ce phénomène peut masquer la réponse du gaz NO seul si ce dernier, relativement concentré en présence d'air, se fractionne en un mélange NO-NO₂ durant son transfert jusqu'à l'élément sensible.

Quelques résultats obtenus avec différents échantillons sont réunis et présentés sur deux figures 15 et 16 ci-après.

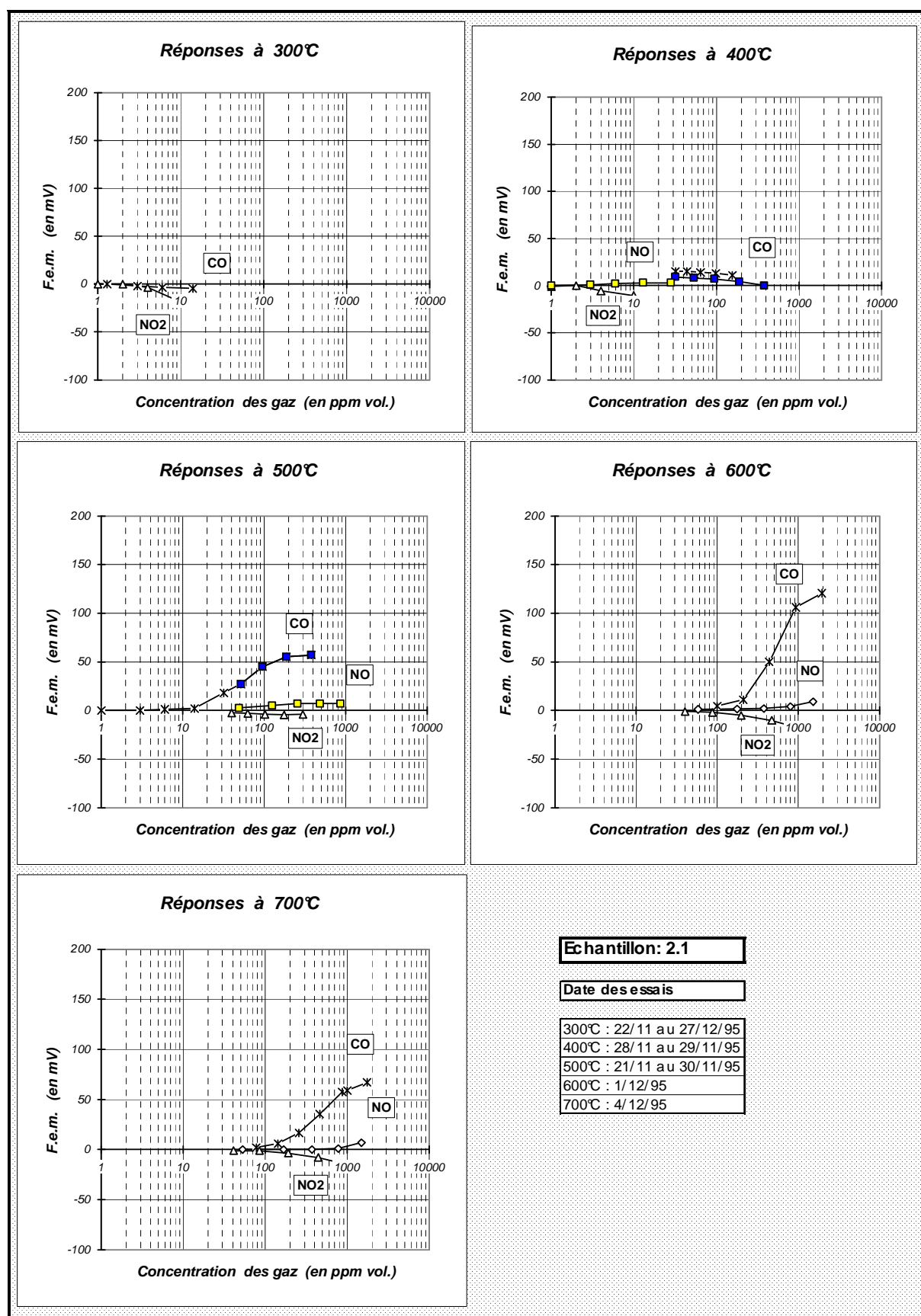


Figure 15 : réponses à différents gaz de l'échantillon 2.1 soumis à diverses températures.

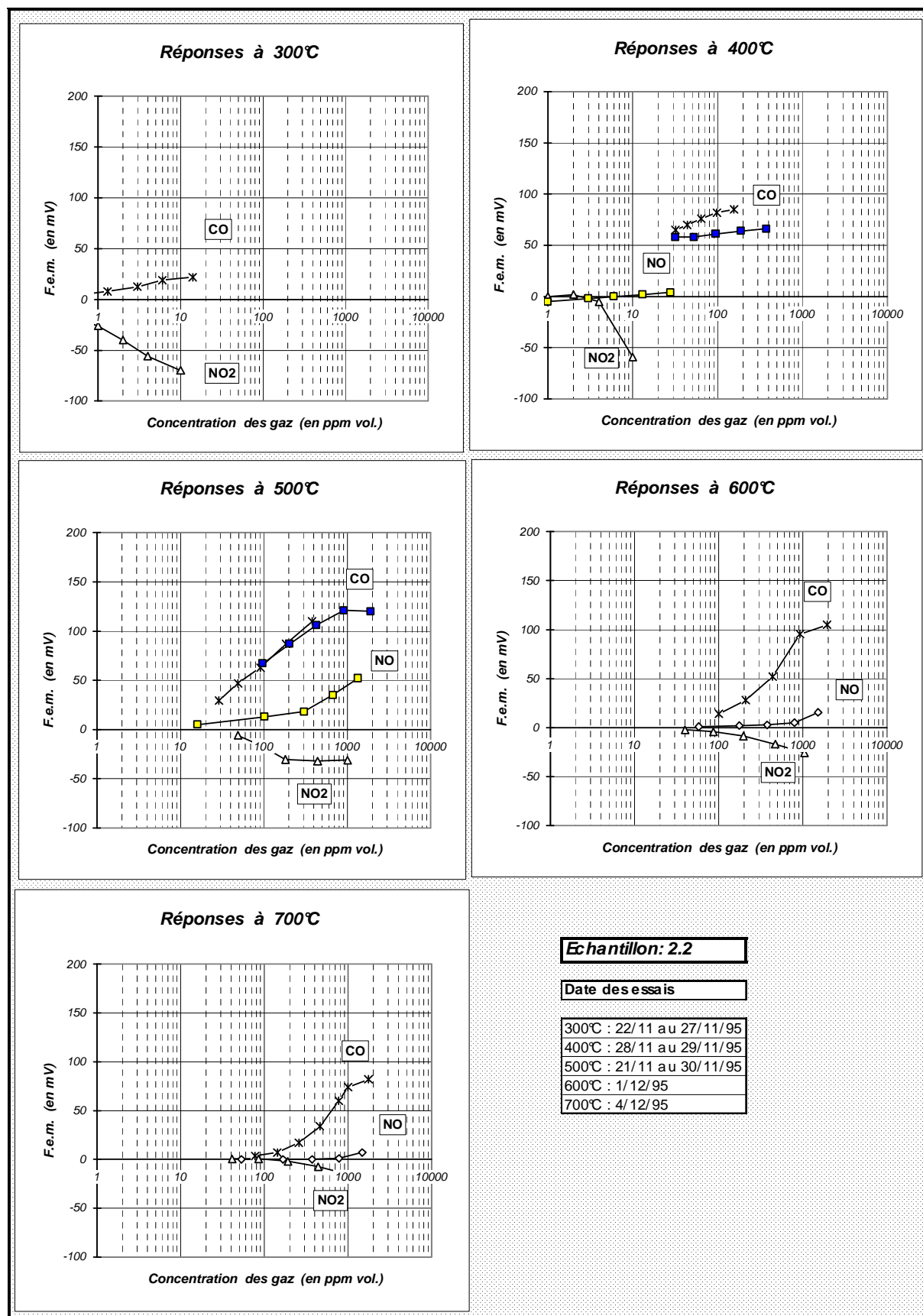


Figure 16 : réponses à différents gaz de l'échantillon 2.2 soumis à diverses températures.

II.2.3. Résultats obtenus avec le NO

Nous avons vu au paragraphe précédent que le NO₂ présentait une réponse électrique de grande amplitude, même à teneur très faible, pour des températures inférieures à 450°C. Ceci nous a permis de comprendre les difficultés obtenues avec le gaz NO car ce gaz est obligatoirement accompagné de NO₂ lorsqu'il est véhiculé dans de l'air. Nous avons pu cependant produire des mélanges plus concentrés en NO pour des capteurs soumis à des températures supérieures et analyser le NO₂ en amont et aval de ces capteurs. Nous nous sommes permis alors en connaissant, d'une part les réponses électriques obtenues au préalable avec le gaz NO₂, et d'autre part les teneurs moyennes -analysées- de ce gaz accompagnant le monoxyde injecté, de soustraire l'équivalent électrique du NO₂ du signal brut obtenu. Cette correction, qui dépend de la fraction de gaz monoxyde oxydé, reste faible en général.

En traitant les résultats de cette manière, nous remarquons alors que la pente de la courbe obtenue pour le NO est sensiblement parallèle à celle du CO enregistrée dans les mêmes conditions (voir figures 14 et 16 pour la similitude des pentes entre CO et NO, lorsque $T = 500^{\circ}\text{C}$).

Cela confirme le fait que l'on a bien affaire à la même réaction chimique d'oxydation pour le CO et le NO et que le NO₂ est lui, réduit et conduit à un signe électrique opposé.

II.3. Etude globale des problèmes rencontrés et remèdes adoptés

II.3.1. Effets de la température

Un des premiers problèmes rencontrés a donc été de connaître le diagramme de fonctionnement de ces capteurs et nous avons pu délimiter à l'usage deux domaines de température :

- 1) **Domaine 300-550°C** où l'amplitude utile du signal s'amointrit sauf pour le NO₂ alors que, corrélativement, la zone utile que nous pourrions appeler « la

dynamique » se réduit notablement pour la zone des concentrations de gaz injectés.

Les temps de réponse se font plus longs également, le niveau de la différence de potentiel sous air propre devient (avec le multimètre utilisé) plus important, variable, atteignant + 100 à + 150 mV ... avec la polarité adoptée : pôle (+) = platine, pôle (-) = or.

- 2) **Domaine 600-750°C** où nous pouvons disposer d'un signal de ± 120 à 150 mV, selon la nature du gaz, pour une « dynamique » de concentration en gaz atteignant cette fois 2 ou 3 décades (20 à 2000 ppm).

Les temps de réponse sont nettement plus rapides et le niveau électrique, sous air, est proche de zéro à plus ou moins 30 mV environ.

Ces différences de comportement peuvent s'expliquer et nous nous attacherons à le faire en Annexe 5.

Nous voyons, figure 17, l'évolution de la courbe représentant la fem. mesurée sous air propre sur tout le domaine de température pour l'échantillon N49.

II.3.2. Effet de la concentration

Nous avons pu également mettre en évidence, quelle que soit la température de fonctionnement, la forme sigmoïde de la réponse électrique en fonction du logarithme de la concentration qui se présente généralement ainsi (figure 18) :

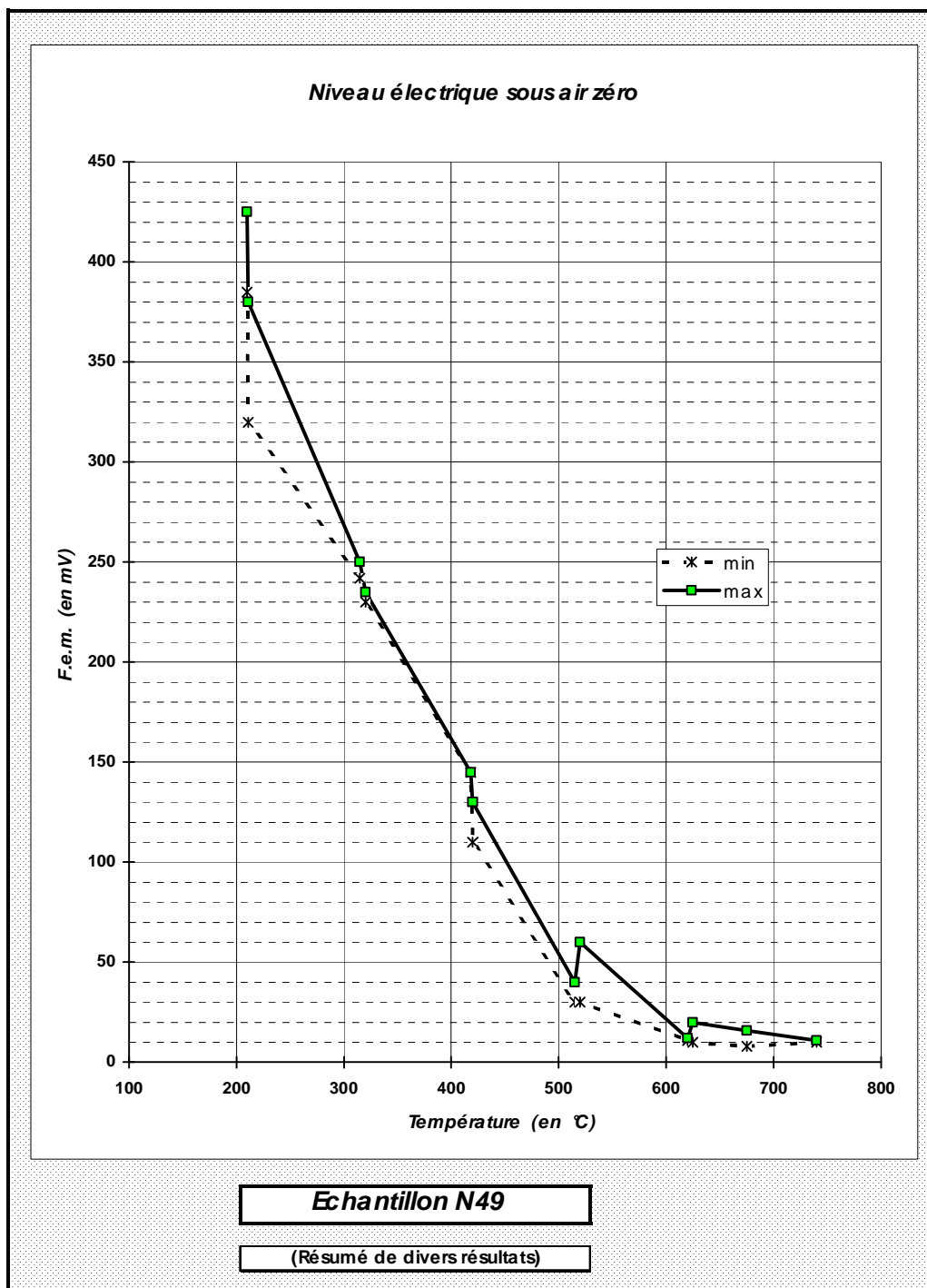


Figure 17 : niveau électrique sous air zéro de l'échantillon N49.

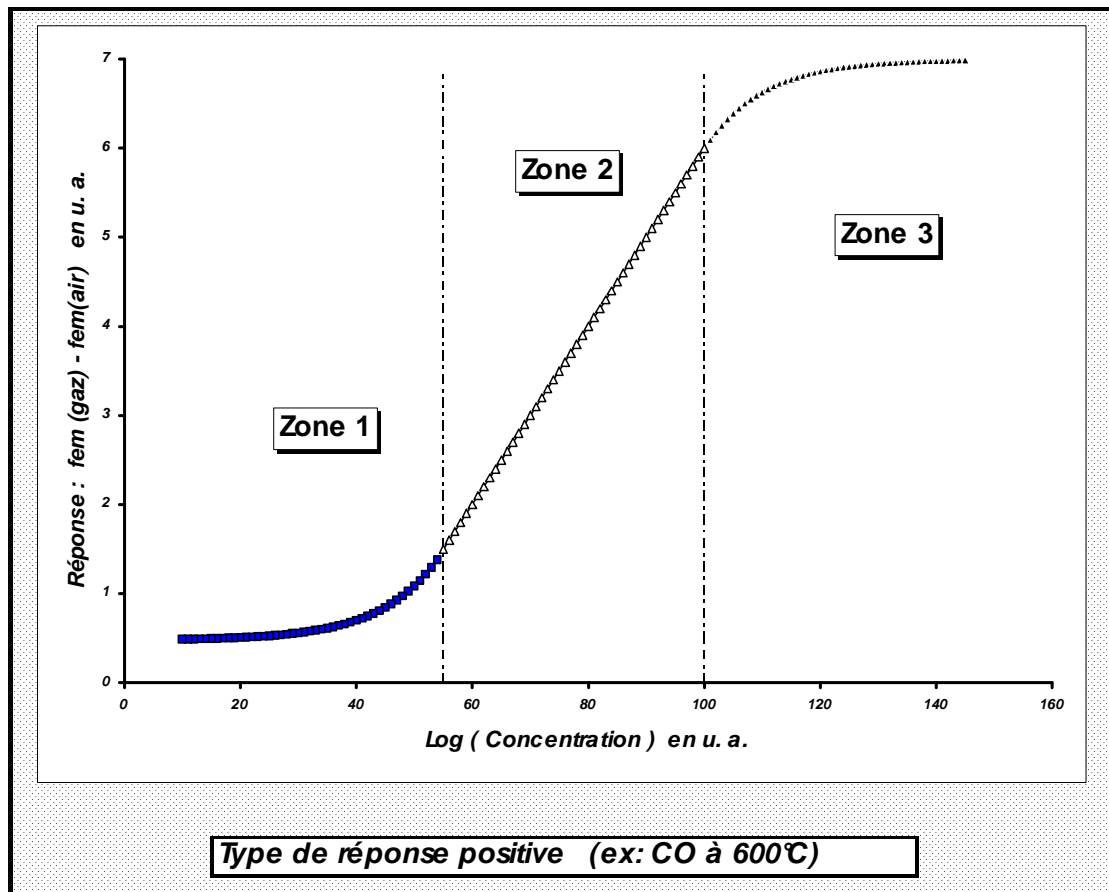


Figure 18 : réponse typique d'un capteur sous CO à partir de 500°C environ.

La courbe présente 3 zones distinctes :

- **Zone 1 :** l'échantillon gazeux n'atteint pas une concentration suffisante pour se différencier nettement d'une valeur déjà définie à l'équilibre par de l'air propre afin de donner un signal mesurable. Suite à nos observations, une discussion sur ce sujet est présentée en Annexe 6.
- **Zone 2 :** l'échantillon gazeux a atteint cette valeur minimale, et quelle que soit sa concentration, est en équilibre avec les produits formés par une loi de type « action de masse ». Le signal électrique, dû aux électrons échangés, semble être bien représentatif de cette loi. L'extrapolation de cette partie linéaire -traitée convenablement- détermine, nous le verrons plus loin en Annexe 10, une droite aux propriétés remarquables.

- **Zone 3 :** le système se sature de manière évidente, au point de modifier parfois profondément les sites des métaux catalytiques utilisés dans la zone 2. Nous observons alors des retours sous air propre, dépassant le niveau initial pour n'y revenir que très lentement. Ces phénomènes de dérives sont d'autant plus importants, en amplitude et en temps, que l'élément sensible a été exposé longtemps à ces fortes concentrations.

Nous reproduisons en figure 19 un exemple de cet effet qui sera exploité mathématiquement en Annexe 7. Un effet assez connu dans les phénomènes de surface peut également intervenir : la chaleur d'adsorption décroît, en effet, avec le taux de couverture appelé « σ ». L'observation attentive des deux faces métallisées des éléments sensibles indique que « l'adhésion » de l'or se dégrade fortement au cours du temps.

Cependant aucune perte de masse significative n'a pu être constatée au dixième de milligramme près.

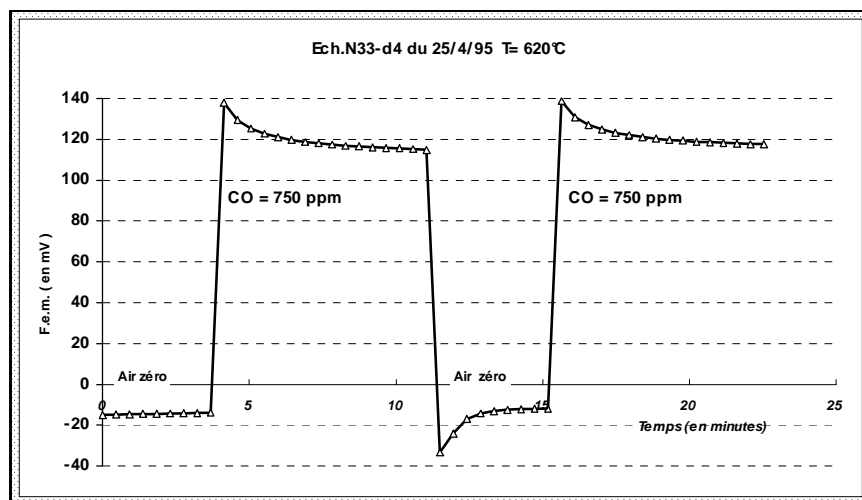


Figure 19 : *exemple de déformation apportée par un « excès » de concentration. Le signal peut être la somme de deux expressions mathématiques similaires (Annexe 7).*

CHAPITRE III

Etude de l'instabilité des gaz due à l'appareillage

III.1. Essais systématiques du comportement des deux porte-échantillons à différentes températures. Résultats

Nous avons voulu connaître la contribution de chaque porte-échantillon dans les réactions des gaz employés (CO, NO, NO₂), dans un domaine de température compris entre 300 et 700°C. Pour ce faire, nous ne plaçons aucun échantillon et laissons les connexions (plots, fils, etc ...) en l'air. Nous faisons une analyse des gaz concernés en amont et en aval du tube de quartz balayé soit par de l'air, soit par le gaz étudié dilué à différentes teneurs.

Le tube, soumis à différentes températures, est balayé par un débit constant d'environ 25 Nl.h⁻¹ (vitesse linéaire $\approx 1 \text{ cm.s}^{-1}$). Nous répétons les essais trois fois :

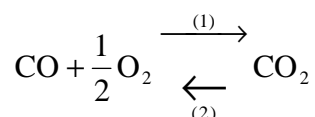
1. tube de quartz seul
2. tube avec le porte-échantillon en alumine
3. tube avec le porte-échantillon en inox.

Le mode de calcul utilisé est le suivant :

1. Cas du monoxyde de carbone CO :

Nous injectons 5 niveaux de concentration en CO. L'analyseur infrarouge nous indique à chaque niveau la teneur CO ainsi que celle du dioxyde CO₂ en amont et en aval du système.

Nous comparons alors la valeur du CO disparu à celle du CO₂ apparu qui sont sensiblement égales. La réaction :



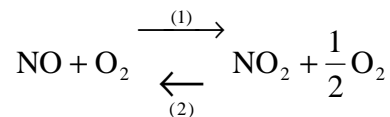
dans le sens (1) présente une constante d'équilibre très supérieure à celle de la réaction inverse qui est quasi nulle à nos températures. Cette réaction globale fait donc bien apparaître une mole de CO₂ pour chaque mole de CO disparue.

La valeur moyenne obtenue est divisée par la teneur initiale de CO afin d'obtenir la fraction relative réagissante :

$$100 \times \frac{[\text{CO}_2]_{\text{formé}}}{[\text{CO}]_{\text{initial}}} \quad (\text{en \% relatif})$$

2. Cas du monoxyde d'azote NO :

Comme nous l'avons déjà signalé, une oxydation, sous forme NO₂, existe déjà à la fabrication du mélange. Nous en tiendrons compte par une colonne supplémentaire isolée dans notre tableau afin de la comparer aux compositions, analysées en sortie, des trois autres cas de figures (tube seul, support alumine, support inox). Les réactions suivantes :



ont, selon leur sens, des vitesses différentes avec la température et leur degré d'avancement.

Nous ne traiterons que les résultats obtenus par l'analyse, à savoir :

NO : mode direct de l'analyseur qui utilise le principe de la chimiluminescence.

NO_x : mode indirect de l'analyseur qui doit, pour analyser les espèces NO₂, les convertir sous la forme NO par une réduction chimique sur du molybdène chauffé à 340°C. L'échantillon gazeux est alors entièrement converti en monoxyde d'azote.

La différence des deux modes nous donne la part analysée de NO₂.

3. Cas du dioxyde d'azote NO₂ :

Ce gaz ne présente pas les difficultés de son homologue NO expliquées précédemment. Il arrive dilué, non transformé par la réaction (2) à la

température ambiante, ce qui nous permet de définir, comme pour le CO, les parties :

$$100 \times \frac{[\text{NO}] \text{ formé}}{[\text{NO}_2] \text{ initial}} \quad (\text{en \% relatif})$$

Nous représentons ci-après, figures 20, 21 et 22, pour chaque type de gaz, les histogrammes 3D tirés des tableaux de résultats plus complets figurant en Annexe 8.

III.2. Remarques sur les résultats obtenus et précautions à prendre pour leur utilisation

III.2.1. Cas du monoxyde de carbone CO

Ce cas, le plus simple des gaz étudiés, nous permet de vérifier que le CO ne s'oxyde réellement, tube vide ou équipé d'un support, qu'à partir de 650°C. Le pourcentage relatif de la réaction croît avec la concentration du gaz pour atteindre une valeur, non négligeable, à 2000 ppm, de 80 % en présence de pièces métalliques.

Il faudra en tenir compte pour dresser les courbes de réponse d'un élément sensible en admettant, ce qui est très probable, que le capteur est exposé aux gaz affectés fortement, sinon complètement, par ces pourcentages de réaction.

Nous remarquons que ces pourcentages suivent dans certains cas (figures 20 et 22) une loi de type Arrhenius. En effet, le taux de réaction semble croître exponentiellement avec T.

A température égale de 700°C, le porte-échantillon en alumine oxyde beaucoup moins le CO (environ 3 fois moins) que celui en acier inoxydable.

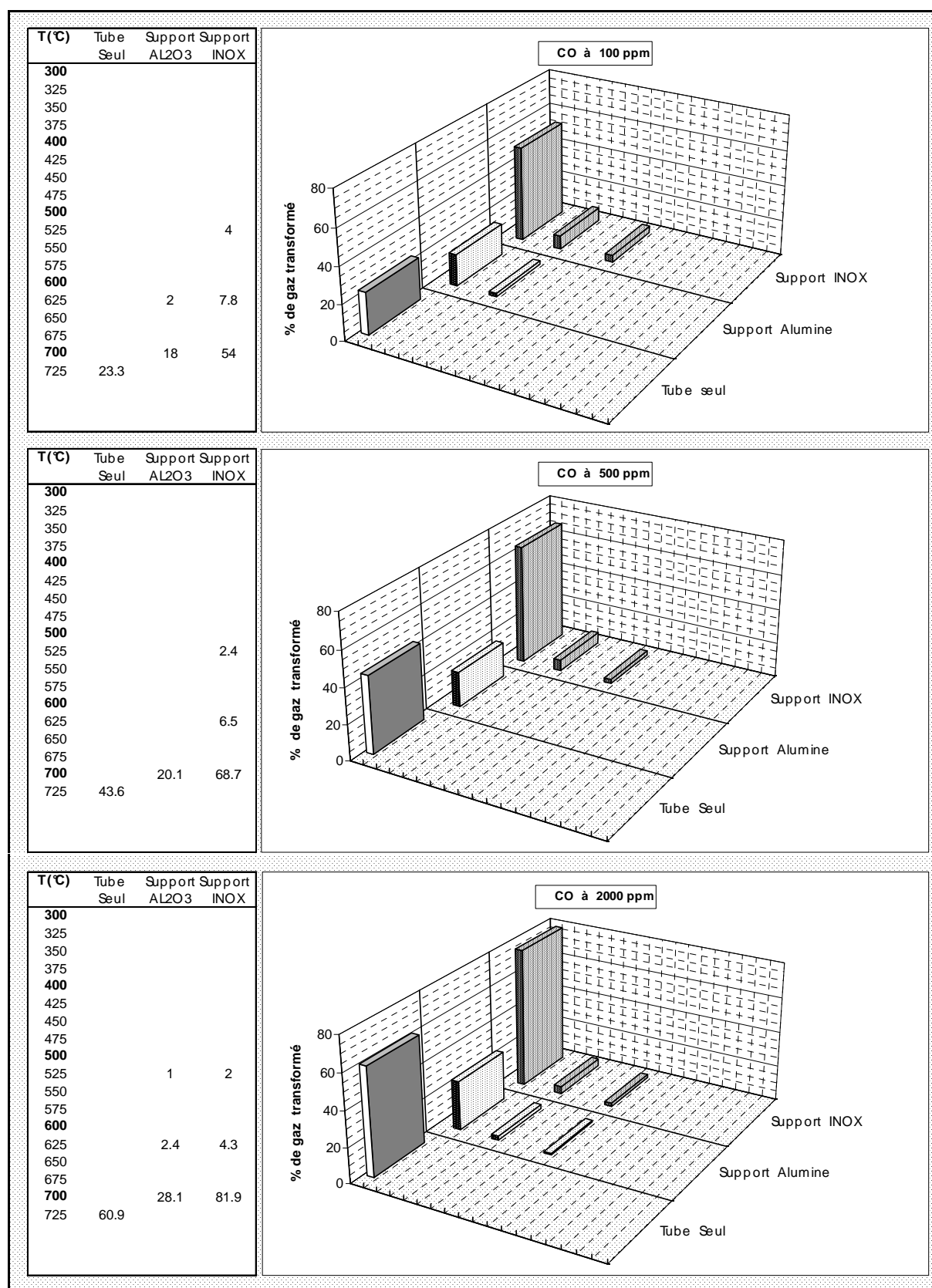
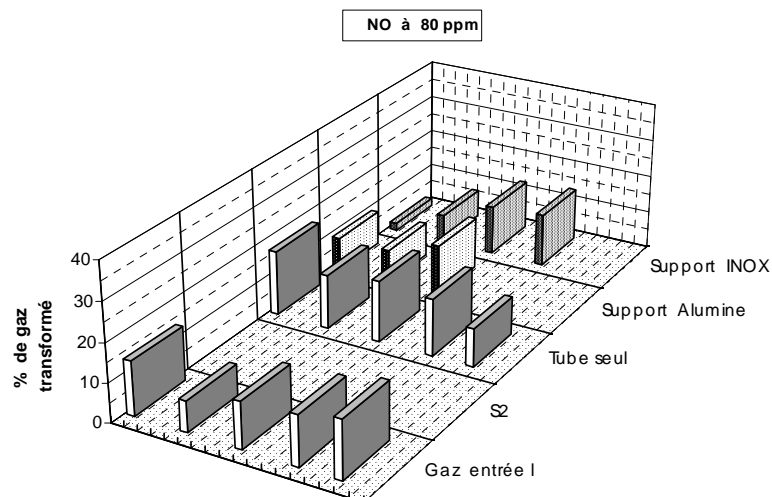
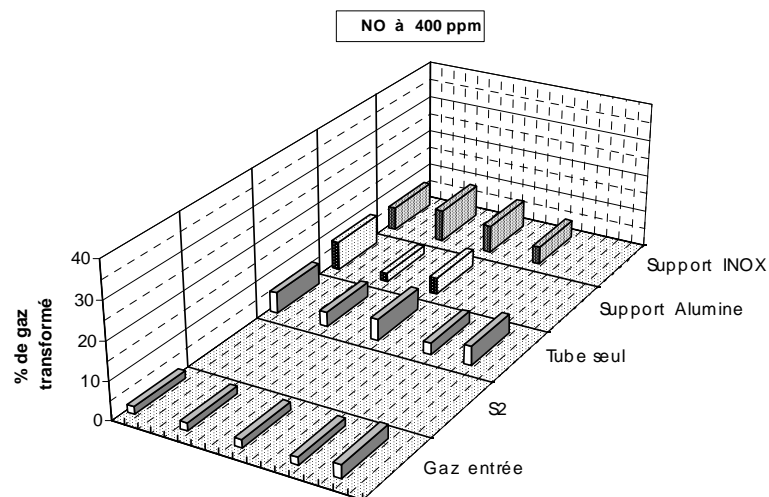


Figure 20 : oxydation du CO pour trois concentrations initiales (pour le tube seul : T = 725°C au lieu de 700°C dans les deux autres cas).

T(°C)	Tube Seul	Support Al2O3	Support INOX
300			
325			
350	10		
375			
400			
425	15		14
450			
475			
500			
525	16	13.6	13
550			
575			
600			
625	14	9	7.5
650			
675			
700			
725	17	9	2



T(°C)	Tube Seul	Support Al2O3	Support INOX
300			
325			
350	5		
375			
400			
425	3		4.8
450			
475			
500			
525	5.7	4.5	7.4
550			
575			
600			
625	3.8	2.3	8.7
650			
675			
700			
725	5.6	7.7	6.3



T(°C)	Tube Seul	Support Al2O3	Support INOX
300			
325			
350	26.6		26.2
375			
400			
425	25		26.6
450			
475			
500			
525	27	23.5	26.1
550			
575			
600			
625	23.7	22.8	23.1
650			
675			
700	26.1	23.1	24.2
725			

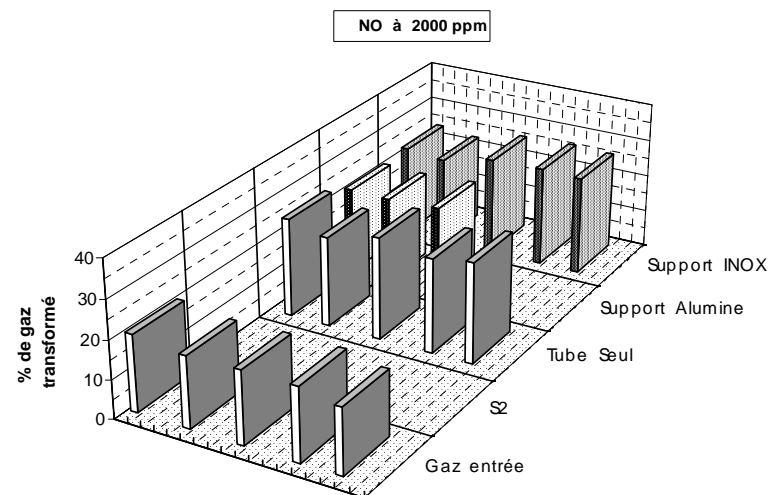


Figure 21 : oxydation du NO pour trois concentrations initiales.

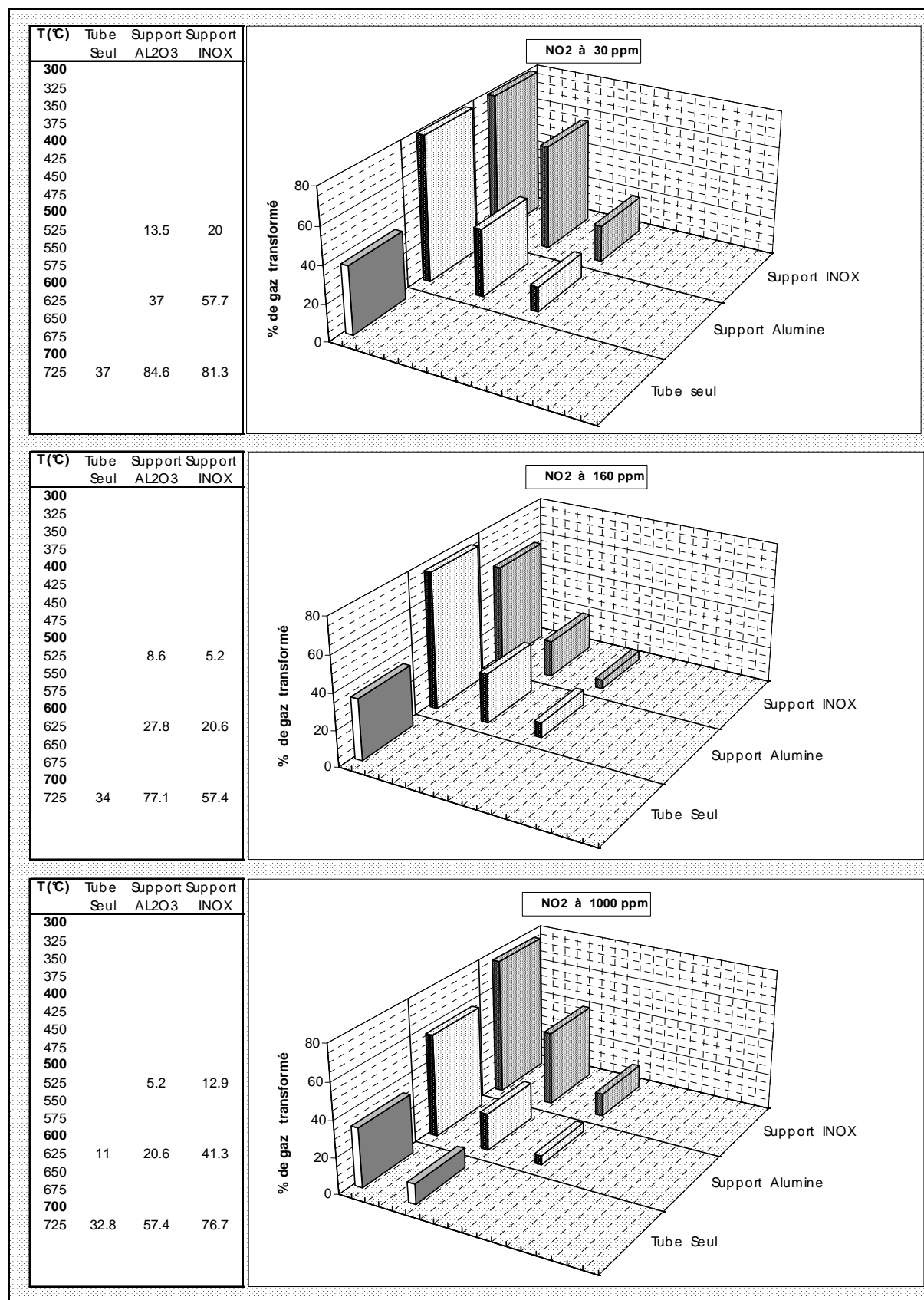
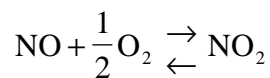


Figure 22 : réduction du NO₂ pour trois concentrations initiales.

III.2.2. Cas du dioxyde d'azote NO₂

Ce gaz doit être également porté à une température supérieure à 650°C pour être « réduit » notablement de 15 à 35 % même en l'absence de porte-échantillon.

La présence d'un de ces dispositifs augmente considérablement ce taux, jusqu'à 80 %, et ce, de manière non monotone avec la concentration. Nous pouvons penser que la réaction globale :



est compétitive et possède des vitesses d'équilibre différentes selon la température.

III.2.3. Cas du monoxyde d'azote NO

Nous remarquons, au vu de la figure 21, la complexité de ce gaz lorsque l'on essaie de représenter son taux d'oxydation selon sa teneur initiale, avec ou sans les porte-échantillons.

Il semble que, vers 400 ppm de NO initial, le pourcentage passe par un minimum quel que soit le dispositif en place et qu'en-dessous, à 80 ppm par exemple, une quantité donnée de NO₂ se forme, indépendamment de la concentration initiale, causant un fort pourcentage relatif d'oxydation.

Pour des concentrations supérieures à 400 ppm, la fraction des gaz recombinaison semble suivre cette fois une loi monotone avec la concentration initiale.

Nous notons également l'effet réducteur bénéfique du porte-échantillon métallique, à partir de 600°C pour de faibles concentrations, qui fait chuter le taux de décomposition initial de 15 à 5 % environ. Cet effet de réduction est utilisé dans les fours de conversion placés dans les analyseurs d'oxydes d'azote avec des rendements proches de l'unité.

III.2.4. Conclusions

Grâce aux analyses des gaz effectuées en amont et en aval du tube en quartz, nous avons mis en évidence le rôle important de la nature des matériaux utilisés pour la construction d'un porte-échantillon.

Ces expériences ont souligné le comportement oxydo-réducteur assez classique du CO et du NO₂ mais nettement plus complexe dans le cas du NO.

Le porte-échantillon en alumine apporte généralement beaucoup moins de perturbation que le premier porte-échantillon qui a été construit avec des pièces en acier inoxydable.

Nous noterons, en conclusion, qu'il vaudra mieux utiliser le porte-échantillon en alumine qui peut recevoir deux échantillons distincts et qui, de surcroît, présente une meilleure stabilité chimique vis-à-vis des gaz.

Une amélioration reste à faire en ce qui concerne la stabilité du NO.

Trois solutions sont à envisager :

- l'emploi d'un mélange gazeux initial moins concentré avant la dilution finale,
- la réduction des volumes morts se trouvant en amont de l'élément sensible, afin de réduire le temps de transfert du mélange,
- l'augmentation du débit gazeux traversant le tube placé dans le four.

CHAPITRE IV

Appréhension du rôle des métaux dans les capteurs

IV.1. Révélation du champ électromagnétique du four. Remèdes adoptés

Nous n'avons pas pu exploiter le signal électrique d'un élément sensible placé sur le deuxième porte-échantillon, dès sa mise en place. En effet, le bruit classique de « ronflette » a empêché tout enregistrement. Ce bruit mis en évidence par l'électromètre très sensible, était créé exclusivement par l'élément chauffant du four vertical qui constitue une self très puissante lorsqu'elle est alimentée, en discontinu, par du 50 Hertz.

Pour éliminer ce phénomène parasite, nous avons intercalé, entre le tube de quartz et le four proprement dit, une garde métallique constituée par un tube en acier inoxydable.

Ce tube, centré par les deux bagues en graphite, est relié à la terre.

Ce blindage a éliminé immédiatement et complètement le bruit électrique émanant du four. La partie supérieure du tube en quartz, équipée du bouchon en téflon supportant les connecteurs, a également été enveloppée par une feuille d'aluminium pour augmenter l'insensibilité de l'électromètre aux champs électriques extérieurs parasites (passage de personnes, par exemple).

IV.2. Recoupement des résultats

Nous avons pu tester ensuite, simultanément avec deux électromètres, deux éléments sensibles qui avaient déjà été évalués sur l'ancien porte-échantillon en acier inoxydable.

Cette expérience, effectuée à partir d'éléments sensibles ayant été testés sur l'ancien porte-échantillon, et avec un électromètre seulement, avait pour mission :

- d'une part de continuer les essais entrepris sur ces échantillons en doublant notre capacité de travail,
- d'autre part de recouper les résultats avec ceux déjà acquis afin de valider ce nouveau porte-échantillon et son tube de quartz placé dans le blindage électrique.
 - Les résultats, c'est-à-dire les courbes de réponse sous CO à une température donnée, ont été tout à fait semblables et montrent que :
- la différence de tension électrique relevée sur un capteur est indépendante du voltmètre utilisé si son impédance d'entrée est suffisante (voir Annexe 9),
- la présence d'une masse métallique à l'intérieur du tube de quartz placé dans un four non blindé masque et atténue fortement le champ électrique parasite créé en situation de chauffe par le four, n'ayant observé que très rarement, à basse température, des signaux bruyants avec l'ancien porte-échantillon (hormis le cas d'un élément sensible défectueux),
- la ddp sous air est maintenant plus proche de zéro, quelque soit la température utilisée.

Une illustration du recoupement des résultats est donnée par les figures 23 et 24 représentant l'échantillon N22 (Al_2O_3 - β sérigraphié en couche épaisse à 50 %) à 710°C et 520°C pour une exposition de CO comprise entre 100 et 2000 ppm (figure 23) et entre 30 et 400 ppm (figure 24).

Un autre exemple (figure 25) avec deux échantillons apparemment identiques N21 et N22 -élaborés de la même manière- placés dans les mêmes conditions, nous montre une différence de sensibilité pour du NO_2 dilué entre 1 et 8 ppm. Nous notons, au passage, qu'à cette température assez basse, la ddp obtenue sous air est très proche de zéro, contrairement à la figure 17 du Chapitre II où, en moyenne, cette ddp était supérieure à la centaine de millivolts pour $T = 300^\circ\text{C}$. Nous noterons également que le signal est obtenu rapidement avec un temps équivalent au temps de réponse du montage (≈ 45 secondes).

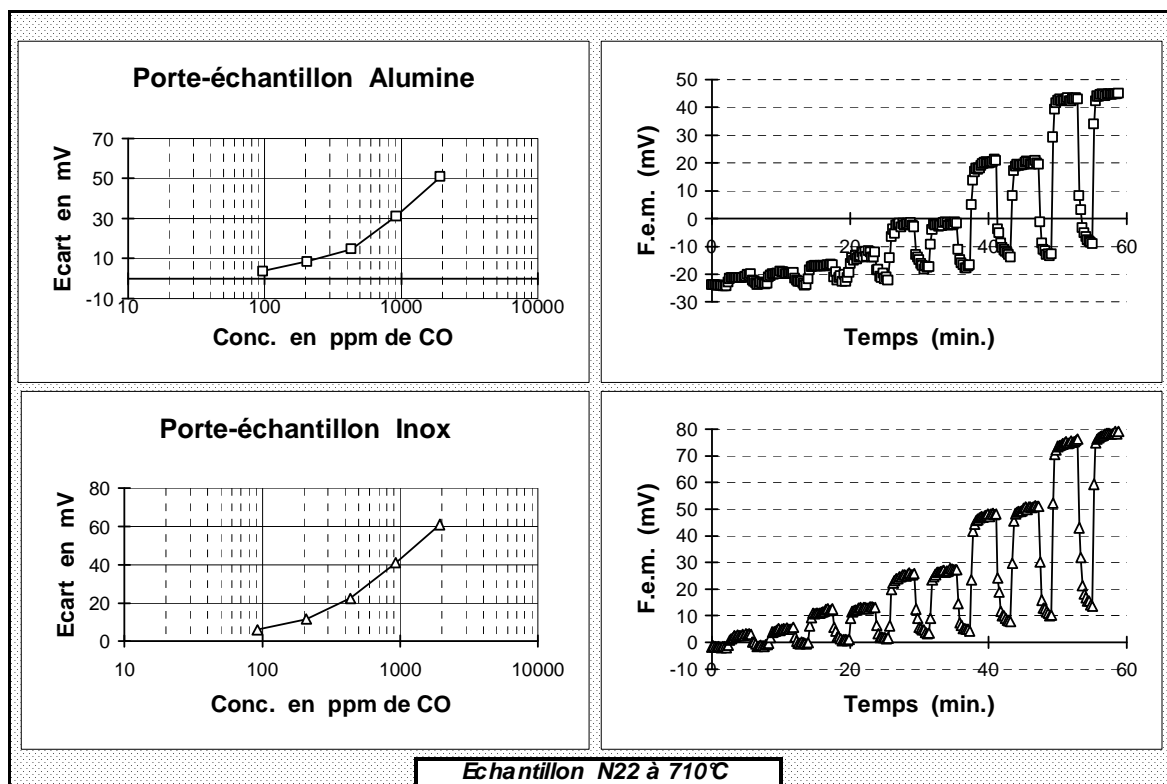


Figure 23

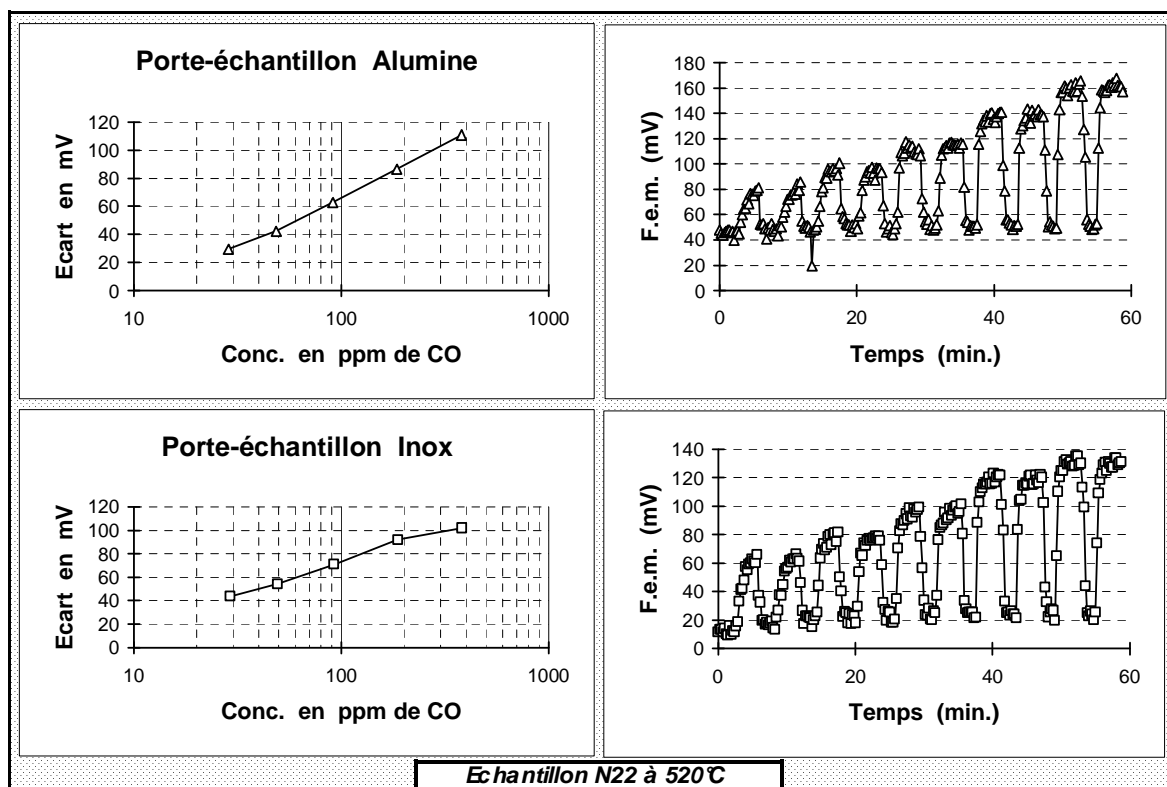


Figure 24

Figures 23 et 24 : comparaison des résultats d'un porte-échantillon à l'autre pour le même échantillon, à deux températures.

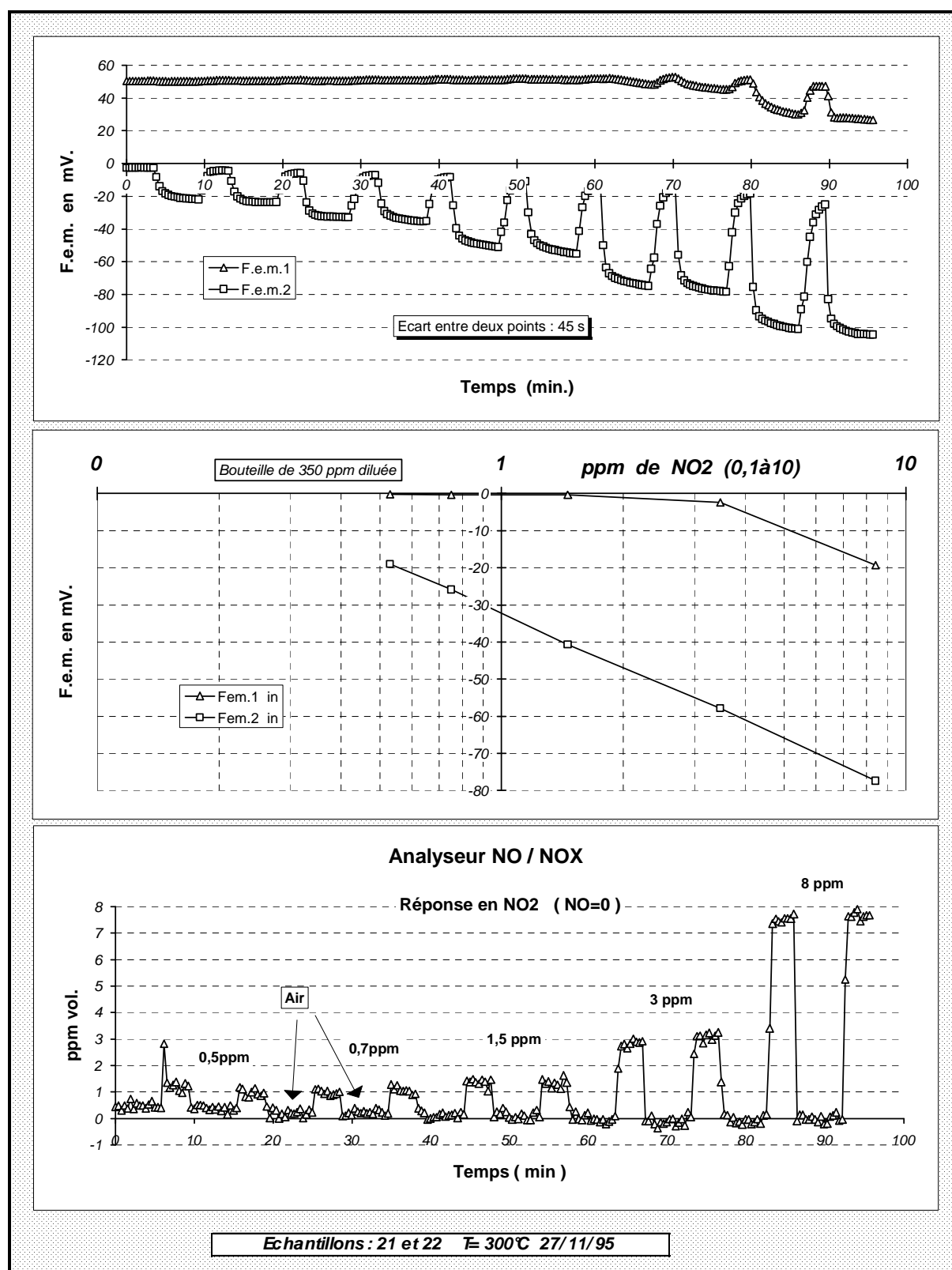


Figure 25 : comportement différent de deux échantillons placés dans les mêmes conditions.

IV.3. Apport d'un métal nouveau (argent) pour appréhender le rôle du platine et de l'or d'un capteur. Résultats

Le fait d'être affranchi du bruit électrique nous a permis d'obtenir un signal électrique à partir de fils (de natures différentes) simplement enroulés sur une plaquette standard d'alumine α prédécoupée.

L'apport d'un métal nouveau, de propriétés physiques différentes, nous a semblé être, en effet, un moyen simple pour mettre en évidence le rôle respectif des catalyseurs or et platine.

Cela nous a amené à « confectionner » deux capteurs distincts en utilisant le fil d'argent d'une ancienne électrode de pH. Une moitié de ce fil a été bobinée sur une plaquette d'alumine α à quelques millimètres d'une plaque en or afin de fabriquer le capteur « Ag-Au » ; l'autre moitié du fil d'argent a été utilisée dans un montage similaire mais couplée à une plaque de platine pour constituer le second capteur « Ag-Pt » (voir figure 26). Le schéma électrique utilisé a été identique à celui représenté plus loin en figure 28, les fils de connections internes étant « plaqués » sur l'élément sensible comme cela est représenté dans la partie assemblage.

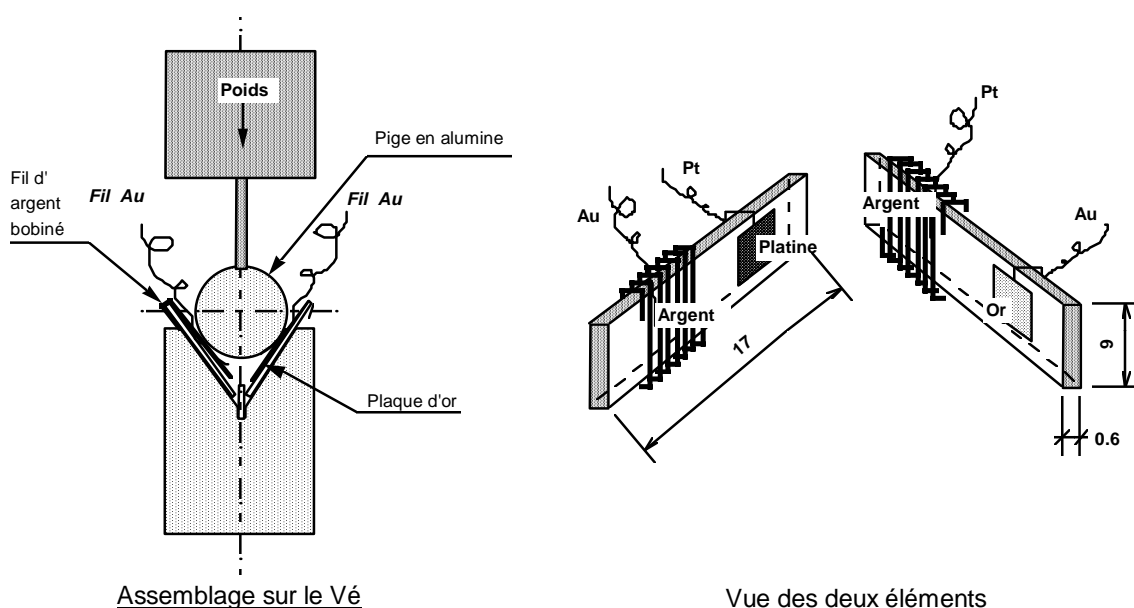


Figure 26 : montage des capteurs utilisés.

Nous avons conservé, à tort et nous verrons plus loin pourquoi, les fils d'or et de platine pour la prise des potentiels par contact. Cette situation, due à la méconnaissance des phénomènes de jonction était due également au fait de ne pas disposer de fils d'argent très fins qui doivent traverser les cannes d'alumines. Un des deux fils existants a donc été obligatoirement en contact avec le fil d'argent bobiné pour former une jonction parasite. De plus, et nous le verrons plus loin (Chapitre V, § 3.2.), le montage trois fils de l'électromètre présente, dans notre cas, un problème particulier par rapport à la masse.

Nous avons pu comparer tout de même les parts de « responsabilité » du platine et de l'or dans l'établissement du signal électrique, entre 300 et 600°C pour différents gaz et, à partir des pentes calculées dans la partie linéaire des courbes de réponses, constater que le platine en était grandement responsable à 300°C avec du CO -bien que la pente soit négative- et que l'or l'emportait -avec une pente positive- à 600°C. Vers 400°C, nous notons une équivalence des « responsabilités » montrant que leur différence est proche de zéro.

Plus tard, nous avons constaté que ces résultats étaient tout à fait conformes aux taux d'oxydation du CO produits par l'or et le platine affectés d'un facteur de sensibilité « électrique » propre à chacun de ces métaux (Annexe 13).

Nous montrons -avec beaucoup de réserves- un petit tableau résumé des pentes mesurées pour le CO à différentes températures (tableau 1).

La dernière colonne indique les résultats du calcul de la différence des deux colonnes précédentes. Elle montre ainsi la pente négative à 300°C, le signal quasi nul entre 400 et 500°C puis la reprise d'une pente positive, assez forte, vers 600°C.

Température	Au / Ag	Pt / Ag	(Pt - Au)
(Pente moyenne en mV/décade)			
300°C	-20	-35	-15
400°C	-34	-30	4
500°C	0 ?	-17	?
600°C	-18	9	27

Tableau 1 : résultats des pentes moyennes observées pour le CO, à différentes températures.

Nous avons pu constater également qu'une même « distorsion », déjà constatée sur un élément sensible classique, pouvait être la somme mathématique de deux signaux apparemment « normaux », mais présentant des temps de réponses assez différents (figure 27).

Ces distorsions ressemblent, par leur formes, à celles provoquées par l'impédance non négligeable du voltmètre utilisé. Aussi, nous relaterons en Annexe 9, une petite étude réalisée autour de ce problème constaté au début de nos essais et qui nous a conduit à utiliser des électromètres pour la mesure des tensions et en Annexe 7, la description mathématique liée à des phénomènes physiques.

Nous montrons, ci-après, deux diagrammes dont le premier représente les deux formes de la tension électrique recueillie par ces capteurs or-argent et platine-argent. Leur différence arithmétique est représentée par la courbe inférieure. Le deuxième diagramme représente la tension électrique d'un capteur à alumine bêta classique entaché d'un défaut comparable au signal obtenu par la différence arithmétique expliquée précédemment.

IV.4. Résultats obtenus sans liaison ohmique apparente entre les électrodes. Discussion

Les résultats présentés précédemment, nous montraient que, même entachés par l'erreur de conception sur la nature des contacts et du montage particulier à trois fils de l'électromètre, il n'était pas nécessaire au métal catalyseur « d'adhérer » à la surface d'un solide. En effet, nous pouvions obtenir des résultats similaires, sans le substrat d'alumine prédécoupé. Cette plaque isolante que nous pensions nécessaire encore au fonctionnement électrique a assuré le maintien mécanique des fils ou des feuilles sur le porte-échantillon.

Cependant, nous pouvions continuer à penser, qu'à un moment ou un autre, il existe un contact à la sortie ou à l'intérieur de la canne qui contient les deux types de fils utilisés pour les liaisons électriques (platine et or).

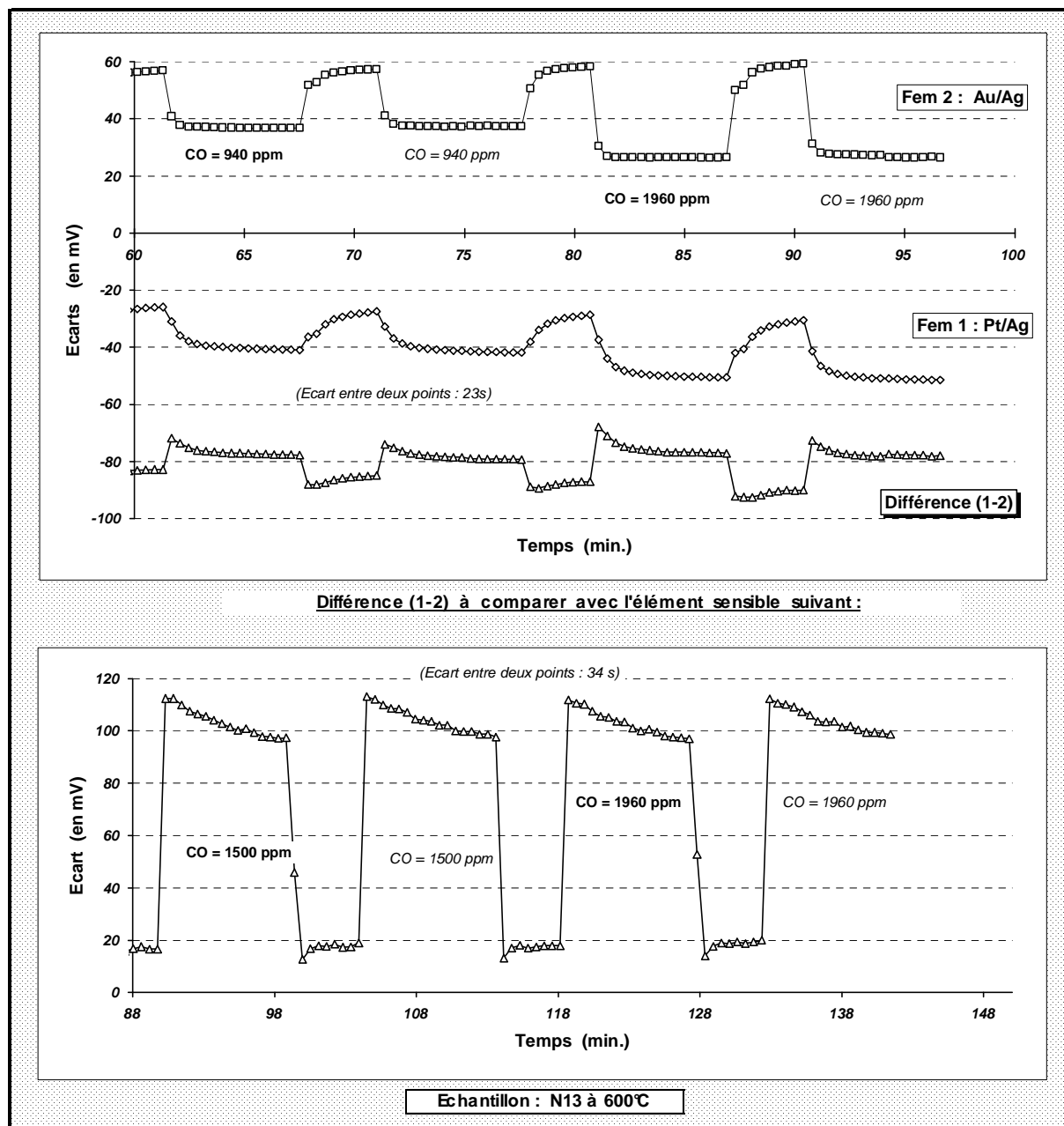


Figure 27 : comparaison du signal $[V_{(Pt)} - V_{(Au)}]$ résultant du calcul avec un signal de capteur classique, non parfait, au stade de la saturation par exemple.

Notre porte-échantillon étant équipé pour l'étude de deux matériaux sensibles, nous avons connecté une plaque d'or sur un des fils d'or et une plaque de platine sur un des fils de platine. Les deux fils restants, d'une longueur de quelques cm, pendent ainsi que les deux plaques sans contact respectif entre eux ou avec l'alumine du porte-échantillon (figure 28).

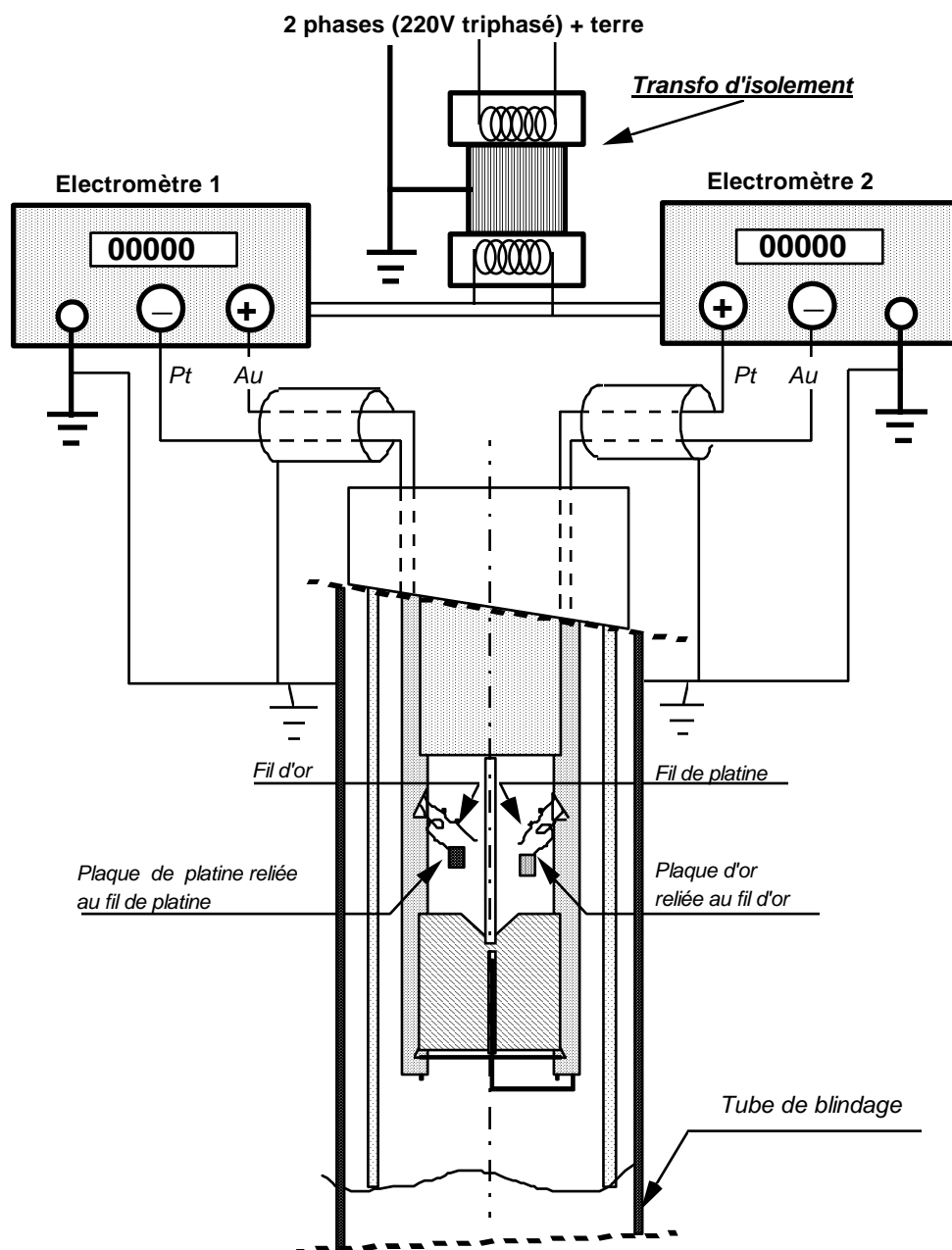


Figure 28 : utilisation du porte-échantillon n°2 sans capteur avec son branchement électrique.

Le schéma montre les différentes possibilités de connexion électrique par l'inversion des polarités associée à la masse du blindage de la garde métallique.

Grâce à ses multiples combinaisons, ce type de montage devait nous permettre :

1. de mettre en évidence l'effet de la polarisation du couple $\text{Au}^{(+)}/\text{Pt}^{(-)}$ ou $\text{Au}^{(-)}/\text{Pt}^{(+)}$ par rapport à la masse.
2. de mettre en évidence le catalyseur le plus « actif » pour un gaz donné.
3. d'analyser le rôle de la surface sur l'amplitude du signal (comportement d'une plaque ou d'un fil de même nature).

Les résultats, riches d'informations, nous ont montré que :

- 1 Pour obtenir un signal électrique, il faut que la polarité apportée par le voltmètre soit adaptée à celle qui est développée par le phénomène physique que l'on suit lors d'une réaction d'oxydo-réduction. Dans le cas contraire, il est **impossible**, du fait de la liaison ohmique quasi inexistante entre chaque conducteur, **d'inverser** le signal par une simple permutation des cordons d'entrée de l'électromètre.

Ce phénomène n'est autre que celui, bien connu, de la **diode**.

- 2 L'or à 600°C fournit une fem bien plus importante, sous CO, que le platine (d'un facteur cinq à huit environ) et qui varie de manière importante avec la concentration.
- 3 Nous avons remarqué qu'il était également possible d'obtenir des signaux électriques uniquement entre la masse de garde mise à la terre et le métal précieux interne (fil ou plaque) connecté à la borne (+) de l'entrée de l'électromètre.

La borne (-), ne servant plus, se trouve dans ce cas « en l'air » et à l'intérieur du blindage général englobant la partie supérieure du tube en quartz.

La figure 29 montre que le potentiel s'établit plutôt entre le métal or ou platine porté au pôle (+) et le blindage général du tube en quartz relié à l'électromètre. On remarque, dans cette configuration, la plus grande sensibilité de l'or comparativement au platine. La figure 31 semble confirmer que les potentiels sont mesurés entre le métal -or ou platine- et la garde métallique aussi bien pour le CO que pour le NO_2 .

Le potentiel électrique initial du montage dépend également de la « charge » (au sens d'une capacité électrique) connectée à la source de tension constituée par le voltmètre aussi performant soit-il. Cette notion de « charge » est à comparer aux formes, aux géométries et à la disposition des éléments constitutifs des condensateurs électriques. La figure 30 suivante montre l'influence de la forme et de la surface du métal dans le décalage des courbes de fem.

- 4 Nous retrouvons la forme sigmoïde des courbes habituelles (figures 29, 30 et 31) avec, cependant, une amplitude moitié (environ 60 mV) par rapport aux courbes déjà présentées mais d'une pente tout à fait comparable dans la partie linéaire, d'environ 90 à 100 mV par décade pour le CO. Cette pente diminue assez fortement d'ailleurs à 700°C pour atteindre 40 mV en tenant compte de l'oxydation importante apportée par l'appareillage à cette température.

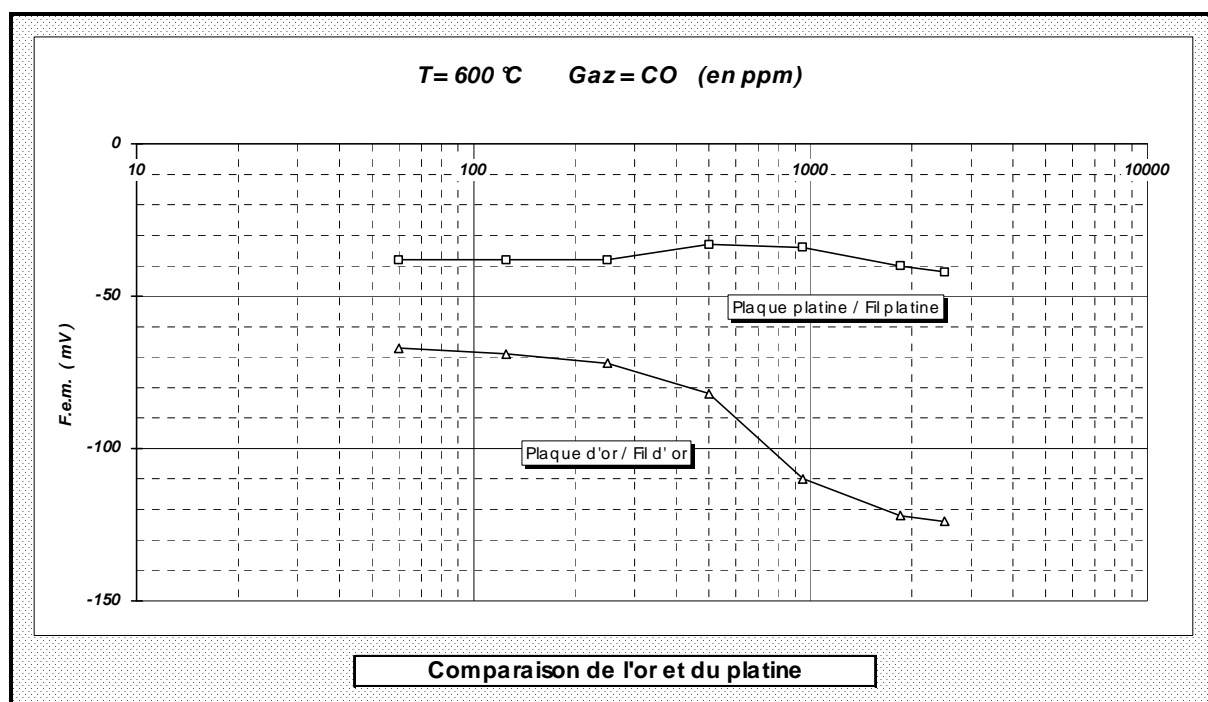


Figure 29 : activités comparées de l'or et du platine.

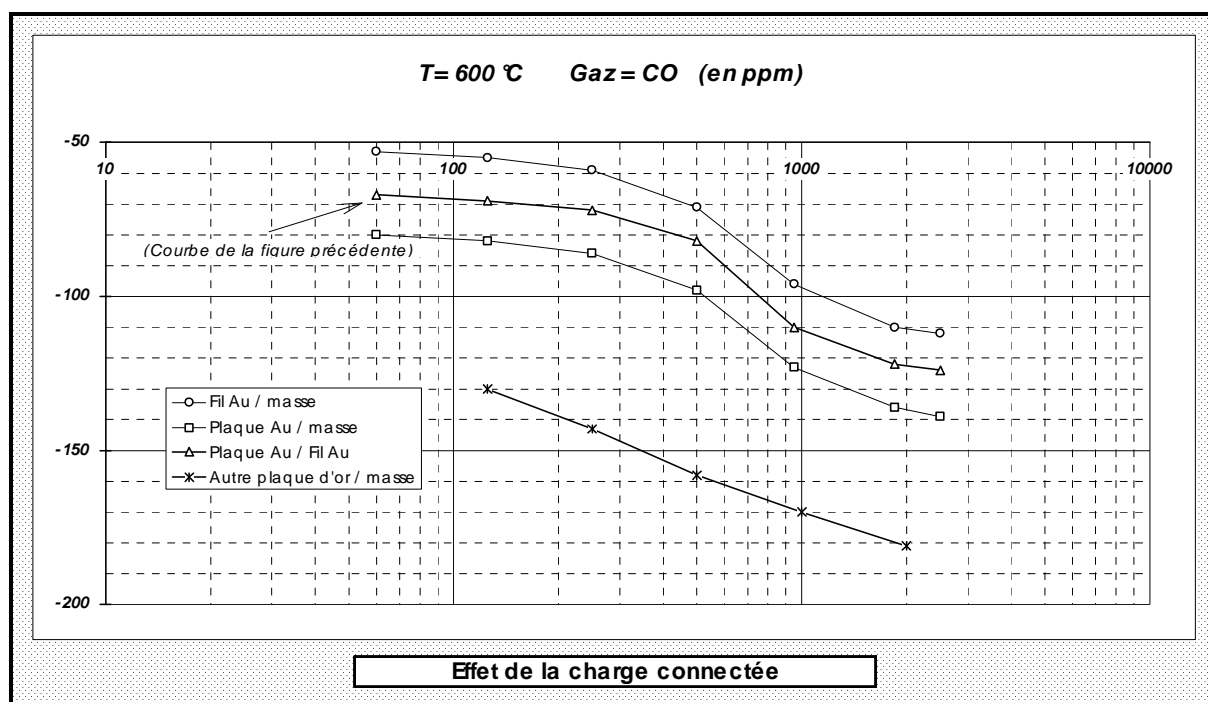


Figure 30 : effet de la « charge » connectée.

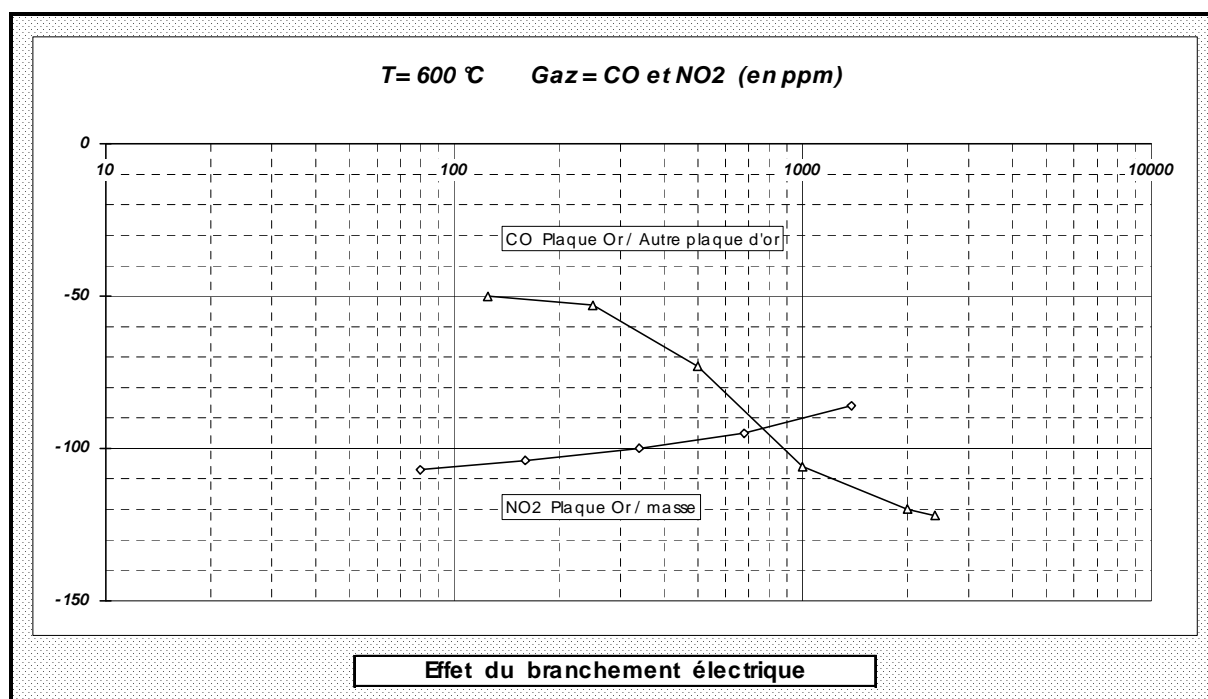


Figure 31 : effet du branchement électrique. Le montage comporte deux plaques d'or de surface différente.

Dans le cas de cette dernière étude, nous avons remplacé le platine par une seconde plaque en or afin d'obtenir une meilleure sensibilité au CO en les associant différemment à l'électromètre.

Les réponses obtenues montrent plutôt une translation et (ou) une déformation par l'association des différentes surfaces en or sans que la sensibilité générale en soit affectée. Ce phénomène n'est pas sans rapport avec les capacités utilisées dans les montages électroniques, d'où cette notion de « charge » due à une impédance complexe.

Nous résumerons ce chapitre par les conclusions suivantes :

- 1 Un métal non pulvérisé sur un « substrat » peut fournir un signal électrique de forme équivalente aux capteurs classiques.
- 2 Par le jeu de trois métaux distincts, on peut également retrouver, par calcul, le comportement d'un capteur classique en fonction de la température, avec notamment, une « déformation » du signal.
- 3 L'or produit un signal électrique bien plus important que le platine.
- 4 Il existe une ambiguïté dans la récupération du signal électrique lors de l'emploi ou non de la borne (-) du cordon triaxial de l'électromètre, avec la masse métallique du blindage relié à la terre.

CHAPITRE V

Rôle de l'oxygène dans les capteurs

Grâce aux résultats obtenus avec le porte-échantillon n°2, nous pouvions concevoir un montage encore plus simple, ne mettant en jeu, cette fois, qu'un seul connecteur central. Nous l'avons réalisé selon le montage représenté sur la figure 32.

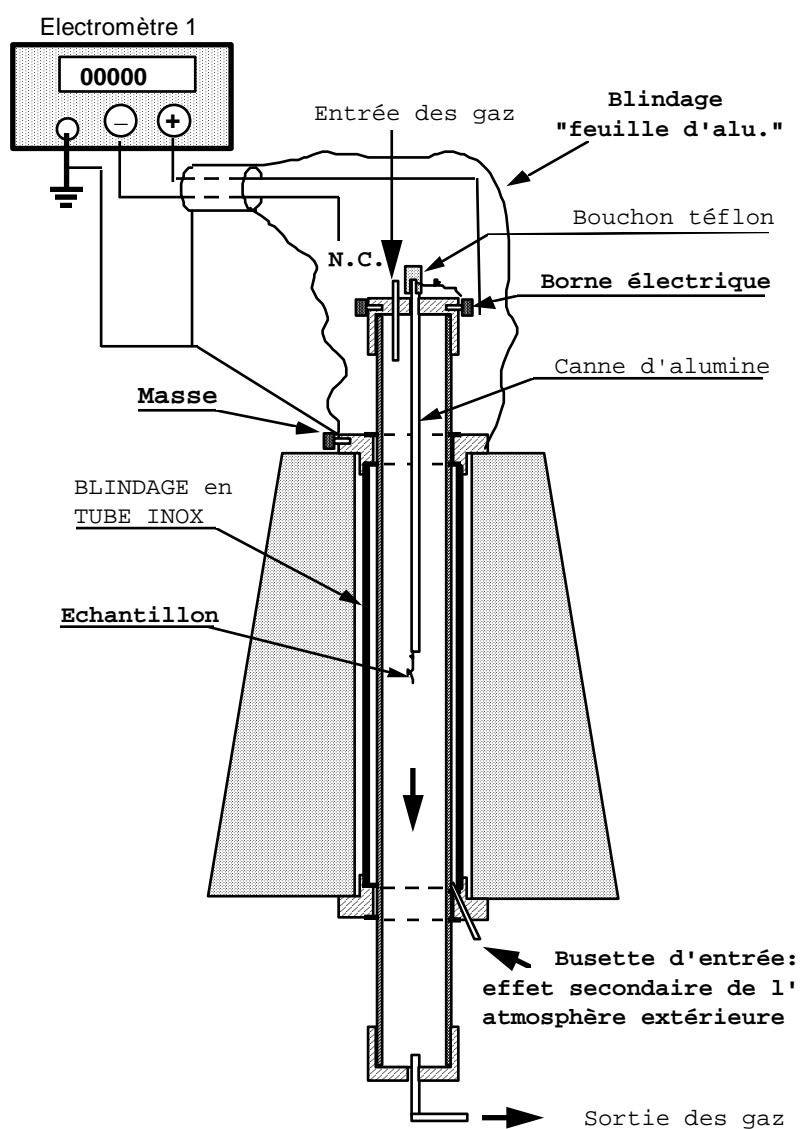


Figure 32 : montage simplifié sans porte-échantillon et le branchement électrique lorsque le pôle négatif n'est pas utilisé.

V.1. Capteurs à gaz sans substrat. Résumé de quelques résultats

Une petite plaque d'or soudée à un fil d'or de diamètre 0,1 mm a constitué le premier matériau d'étude.

Une montée balistique de la température -pendant le balayage sous air zéro- jusqu'à 600°C nous montre une montée également balistique de la tension de polarisation qui atteint +11,5 V à 500°C pour décroître très rapidement ensuite à une valeur de -150 mV environ lorsque la température se stabilise à 600°C.

Un balayage à l'oxygène pur ou à l'azote effectué à **l'extérieur** du tube en quartz montre clairement l'importance de la composition gazeuse au contact de la « garde métallique ».

Nous reproduisons en figure 33, les effets de l'azote pur et de l'oxygène pur lorsque ces gaz circulent à **l'extérieur** du tube de quartz, avec, à chaque fois, le « créneau » de 2000 ppm de CO d'une amplitude d'environ 60 mV.

Nous remarquons que la ligne de base est très affectée par **la nature** du gaz de balayage externe, l'amplitude et le signe surtout, suivent en apparence, la loi classique de la sonde à oxygène [5] [6] qui fournit une tension électrique liée à la formule Nernstienne :

$$\Delta E = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{[P_{O_2}]_{mes}}{[P_{O_2}]_{ref}} \right)$$

où $[P_{O_2}]_{mes}$ est la pression de l'oxygène libre mesurée et $[P_{O_2}]_{ref}$ la pression de l'oxygène libre de référence.

Cette loi est parfaitement vérifiée dans le cas des sondes industrielles que nous avons testées au laboratoire.

L'application immédiate, dans le cas qui nous préoccupe, est donc de constater les parts suivantes :

- 1 inversion du signal électrique de part et d'autre de la référence
- 2 amplitude liée à la concentration en oxygène libre. Ceci a été mieux démontré dans une autre expérience conduite à 600°C où nous avons relevé N_2 : +14 mV, O_2 : -7 mV.

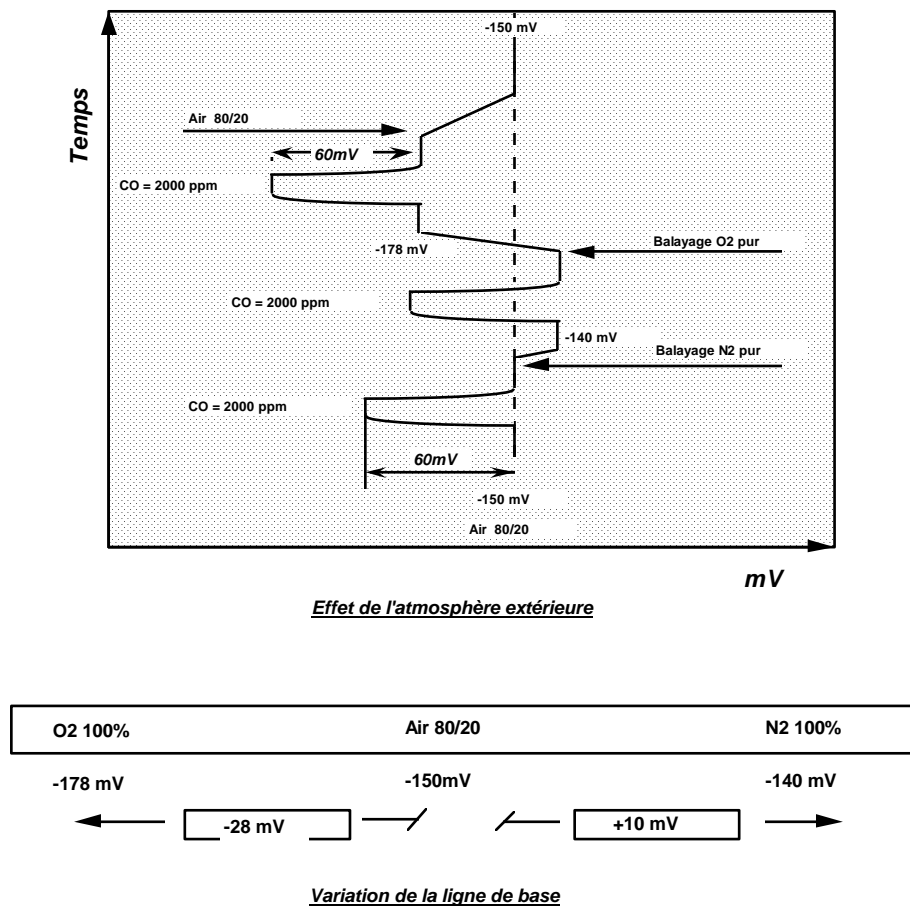


Figure 33 : effet de l'atmosphère extérieure ($T = 500^{\circ}C$).

V.2. Réversibilité du signal. Emploi de voltmètres classiques

Le montage comportant une charge impédante constituée d'un morceau d'alumine α et de deux fils reliés respectivement à une petite plaque d'or et de platine, nous a montré que l'on obtenait un signal « réversible » et de sensibilité différente selon le multimètre utilisé pour du CO à 1500 ppm (un système est dit réversible si, par changement de polarité du voltmètre, nous retrouvons le même signal mais de signe opposé).

Nous montrons sur la figure 34, la modification du montage, et le tableau 2 résume les valeurs obtenues, à 600°C toujours, par différents voltmètres, pour un créneau de concentration à 1500 ppm de CO.

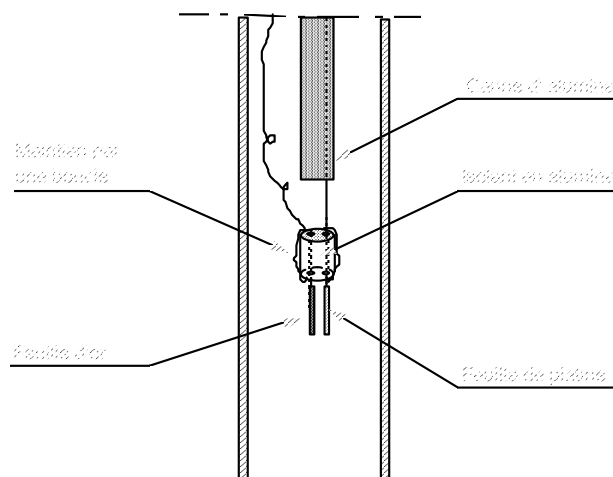


Figure 34 : modification du montage pour obtenir la « réversibilité » du signal.

T=600°C air / CO = 1500 ppm		
	Impédance :	Ecart de tension mesurée :
Multimètre 196 Gamme 30V	11 Mégohms	8 mV
Multimètre 196 Gamme 3V	1000 Mégohms	110 mV
Electromètre 616 montage 3 fils	10.E ¹⁴ ohms	60 mV (1)

(1) Il est fort probable que dans ces conditions, nous n'avons pas tenu compte des 30 mV situés entre la masse et le pôle (-) de l'électromètre comme nous le verrons au paragraphe V.3.2. L'écart serait alors de 90 mV.

Tableau 2 : effet des voltmètres sur l'amplitude du signal.

V.3. Réalisation de sondes à oxygène sans matériau spécifique. Résultats

Pour être certain de ne pas favoriser la diffusion de l'air ambiant stagnant autour du tube de quartz, vers l'intérieur où sont introduits les gaz, nous avons remplacé le quartz par trois tubes, plus petits, en **acier inoxydable** et disposés selon le schéma de la figure 35 représentant également un des trois porte-échantillons associés.

L'expérience ayant montré la bonne répétabilité et l'exactitude des températures, nous avons pu éliminer le thermocouple de mesure et se servir uniquement de l'indication du régulateur qui figure d'ailleurs dans les paramètres enregistrés.

V.3.1. *Effet de la surface*

Nous avons disposé dans chacun des trois tubes des longueurs différentes d'un même fil d'or de diamètre 0,5 mm, découpé en 3 parties. Les surfaces développées de ces fils ont les valeurs suivantes : 1,7 cm² ; 3,4 cm² et 5,2 cm².

Le montage n°2 de la figure 35 utilisant un fil de prise de potentiel constitué par du chromel (alliage de thermocouple) microsoudé au fil d'or se révéla inopérant.

L'assemblage n°3 de la même figure utilise l'artifice d'un isolant en céramique pour dissocier l'effet du fil étudié de la canne support en alumine ; l'isolant sert également de mandrin pour le bobinage du fil d'or. Le fil en chromel a été remplacé par un fil d'or plus fin, de diamètre 0,3 mm.

L'emploi d'intégrateurs sur les sorties analogiques des électromètres -connectés en mode courant- nous a permis d'évaluer les quantités de courant mises en jeu lors des conversions chimiques CO/CO₂ avec ces fils d'or chauffés à 500°C.

Le fait d'être en mode courant nous place le signal vers le zéro électrique et nous montre les deux formes du courant lors des changements de potentiels créés par les passages successifs de CO et de l'air de référence (figure 36) où deux concentrations (950 et 1900 ppm) sont représentées.

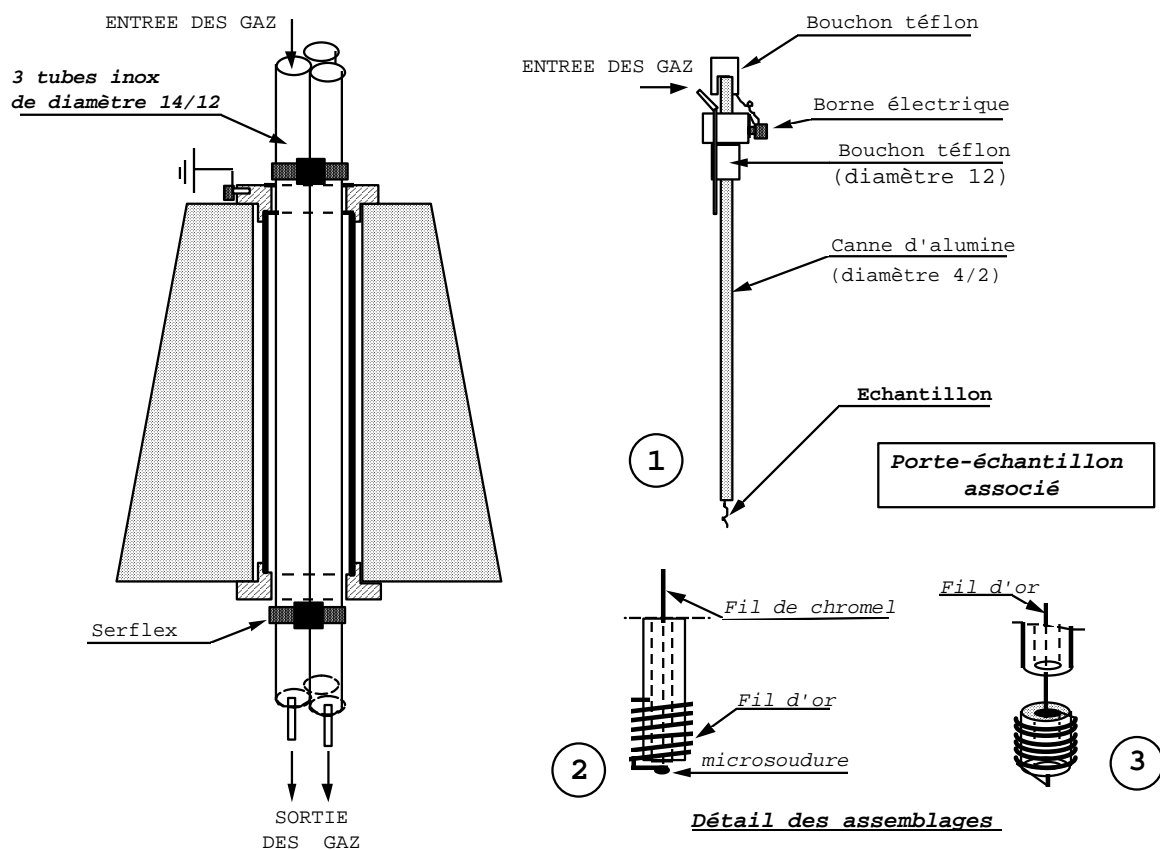


Figure 35 : nouveau montage à trois tubes en acier inoxydable.

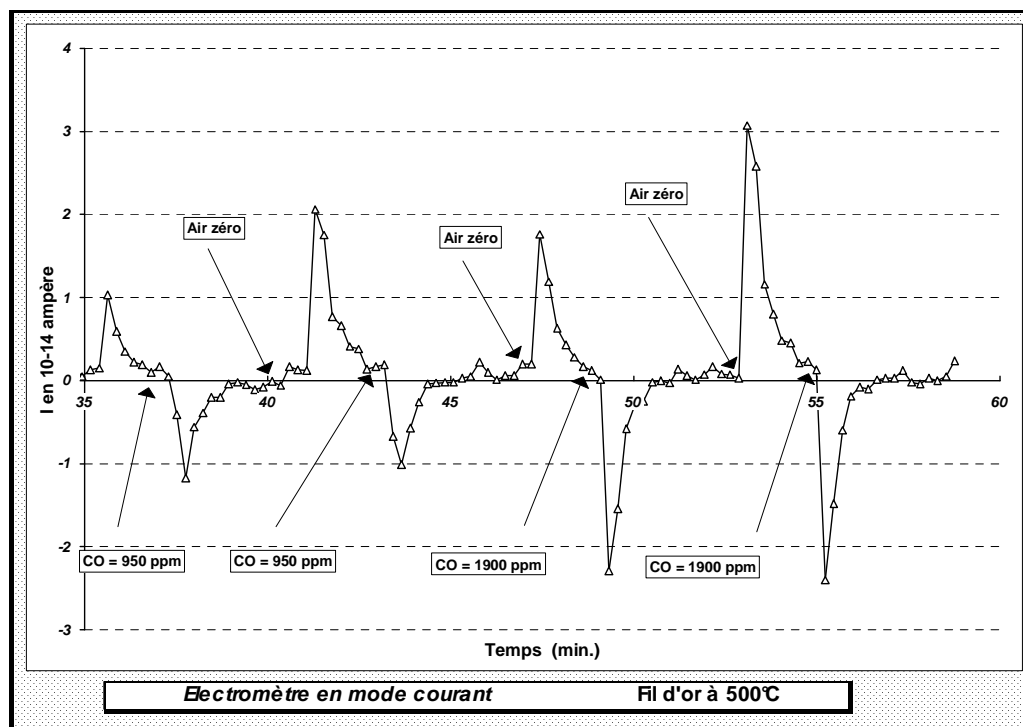


Figure 36 : courants observés pour des transitions CO-air, à 950 et 1900 ppm.

Les valeurs de courant ainsi intégré sont indiquées dans le tableau 3 suivant.

CO (en ppm)	Courant <0 Sous CO	Courant >0 Sous air
500	1.5	1.8
1000	2	2.5
2000	2.5	3.6
2200	3	4

Quantité de courant obtenue par intégration non corrigée du courant de fuite

3-A

CO (en ppm)	Courant <0 Sous CO	Courant >0 Sous air
500	2.2	1.3
1000	2.5	< 2
2000	3	3
2200	3.5	3.3

Quantité de courant obtenue par intégration corrigée du courant de fuite (en 10-13 C)

3-B

Tableau 3 : intégration des courants observés lors des transitions CO-air.

Le tableau 3-A donne, pour 4 valeurs de CO, les courants bruts intégrés selon le sens de la réaction et le tableau 3-B les mêmes valeurs corrigées par addition et soustraction d'un courant de fuite de $2,5 \cdot 10^{-15}$ A. En effet, nous avons estimé que *durant la mesure de courant* notre système incluait, selon le sens du courant mesuré, ce courant de fuite *indispensable à la mesure* qui n'est pas pris en compte à l'affichage. La figure 37 reprend ces valeurs corrigées en fonction de la concentration du CO.

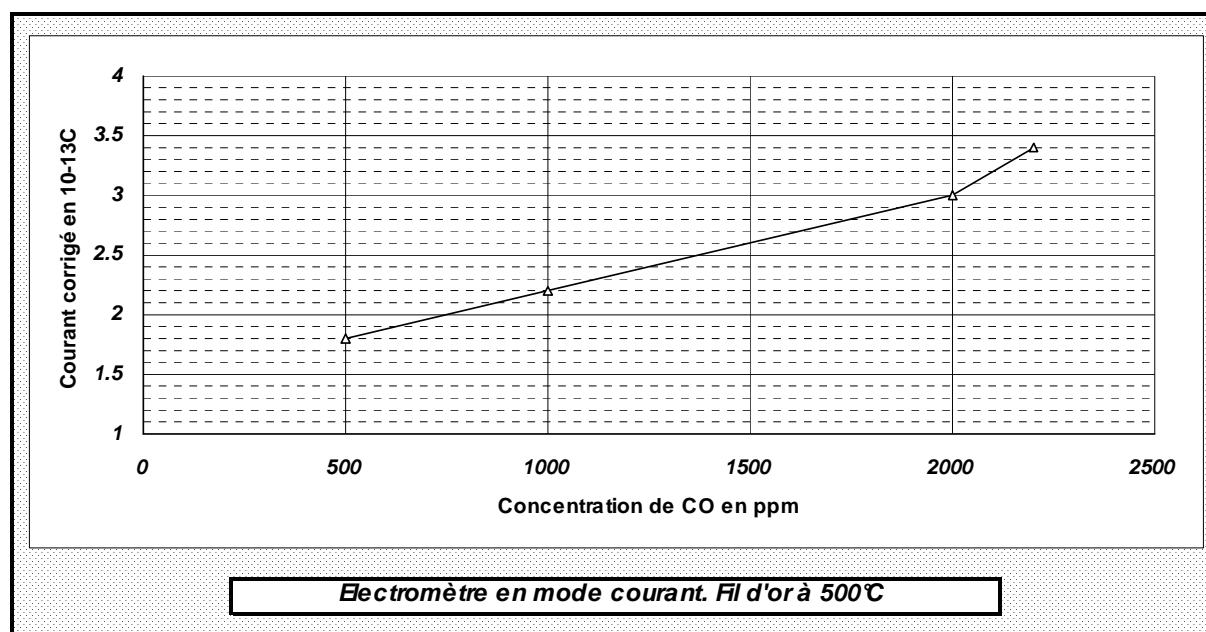


Figure 37 : courant moyen -corrigé du courant de fuite- en fonction de la concentration.

Nous noterons que ces mêmes expériences reconduites sur les fils d'or de 2 et 4 fois plus longs, nous ont procuré des résultats tout à fait semblables, sans aucun rapport avec la surface du métal mise en jeu. Les quantités de courants se situant toujours entre 2 et 5.10^{-13} C.

Ces valeurs correspondent à la charge d'un condensateur de 10 pF sous 50 mV seulement. En effet, si $Q = it = C \Delta V$:

$$\Delta V = \frac{Q}{C} = \frac{5.10^{-13}}{10.10^{-12}} = 0,05V$$

Des mesures effectuées par la suite avec un pont de mesure WAYNE et KERR nous ont donné des valeurs de capacités de l'ordre de 7 à 8 pF entre l'armature inox du tube et un fil central de platine. La fréquence utilisée pour la mesure est d'environ 2 kHz.

Les diverses mesures effectuées tant en mode tension qu'en mode courant (une explication sur ces modes est fournie dans l'Annexe 5), nous montrent l'efficacité de l'or par rapport au platine pour développer un signal électrique (courant ou tension) par rapport à la masse. Elles montrent que le courant, observable à 500°C, peut être d'un rapport supérieur à cinq comme il est montré dans la figure 38 ci-après, où deux fils, l'un en platine et l'autre en or, exposent 40 mm² de surface pour du CO allant de 100 à 1940 ppm. Nous noterons, pour cet exemple, que la seule surface métallique *commune* aux deux essais est constituée par les tubes en acier inoxydable exposés à l'air environnant (montage de la figure 35) ...

Cependant, lorsque la température augmente, le retour à zéro du signal électrique mesurant le courant n'est plus progressivement assuré et, à 600°C, le signal présente la forme du « créneau » habituel d'une mesure de la tension. Nous pouvons donc en conclure, qu'à 600°C, le phénomène électrique est assez intense pour ignorer la résistance shunt de l'électromètre -commuté en mode courant- et son courant d'entrée associé. Ce domaine de température (500-600°C) est donc très intéressant, puisqu'il permet d'étudier soit un courant, soit une tension.

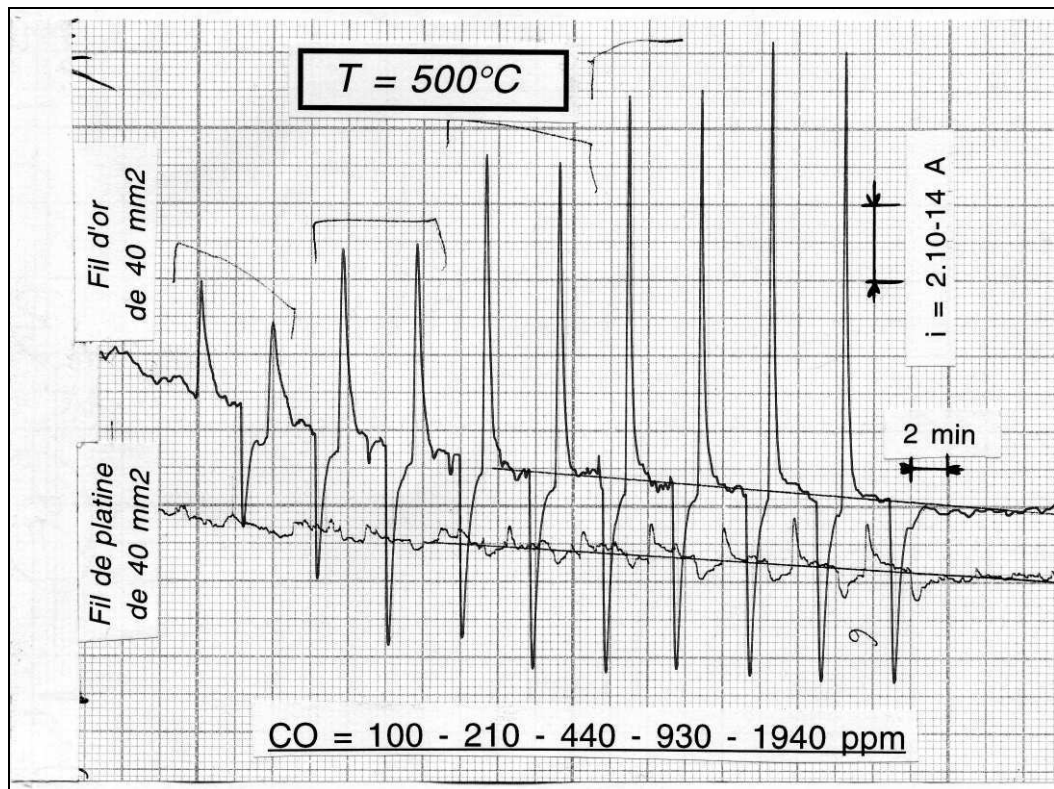


Figure 38 : enregistrement des courants observés sous CO, du platine par rapport à un tube inox et de l'or par rapport à un autre tube inox.

V.3.2. Emploi de deux électromètres. Application au CO puis à O₂

Afin de mieux comprendre le rôle de la polarité négative de l'électromètre, nous avons adopté un montage électrique qui associe deux électromètres.

Nous allons utiliser les deux tubes contenant les fils d'or de 1,7 cm² et 3,4 cm² et adopter le montage expérimental suivant (figure 39).

Le tube A est balayé -pour des raisons de commodités- par de l'air synthétique et le tube B par de l'air propre du réseau ou l'air contenant le CO provenant du banc habituel.

Nous obtenons alors le tableau 4 de résultats suivant qui définit une courbe comparable à celles d'éléments déjà testés (figure 40).

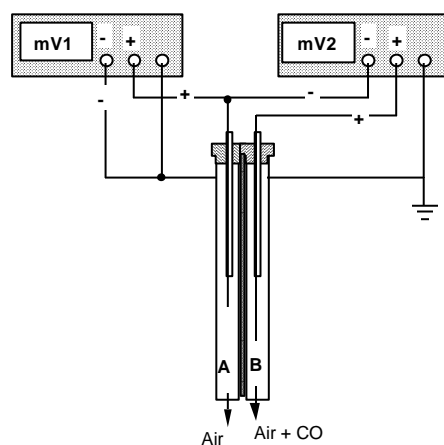


Figure 39 : branchement des deux électromètres.

T= 910 K			
CO (ppm)	mV1	mV2	mV1+mV2
515	-2.5	-4	-6.5
995	-6	-12	-18
1910	-14.5	-30	-44.5

Tableau 4 : résultats obtenus sous CO, à 640°C.

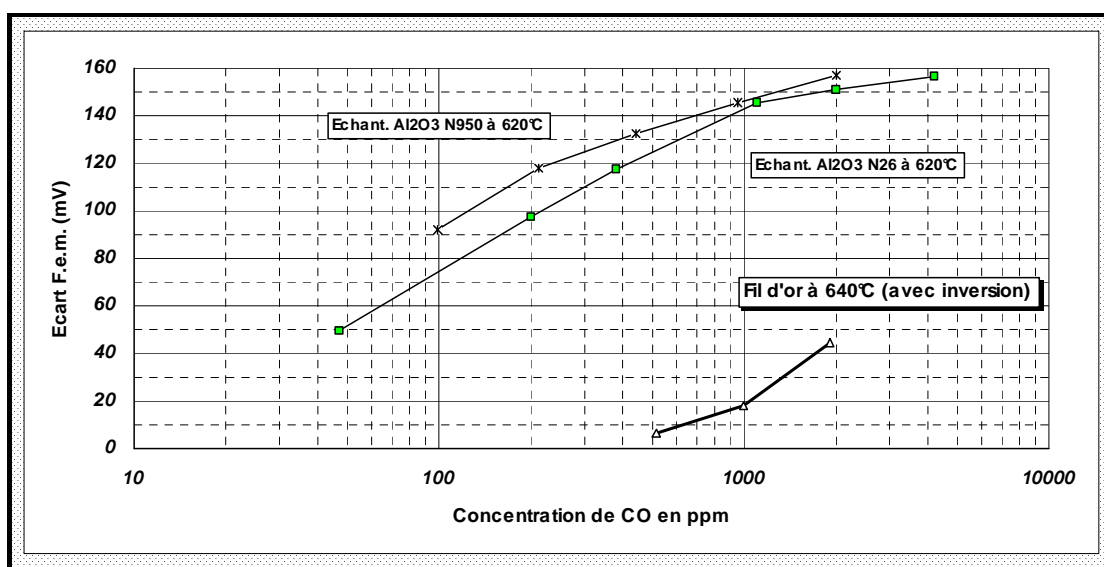


Figure 40 : comparaison des résultats avec deux éléments sensibles classiques.

Si maintenant, au lieu du CO, nous faisons varier le pourcentage de l'oxygène, nous obtenons le tableau de résultats inséré dans la figure 41 ci-après :

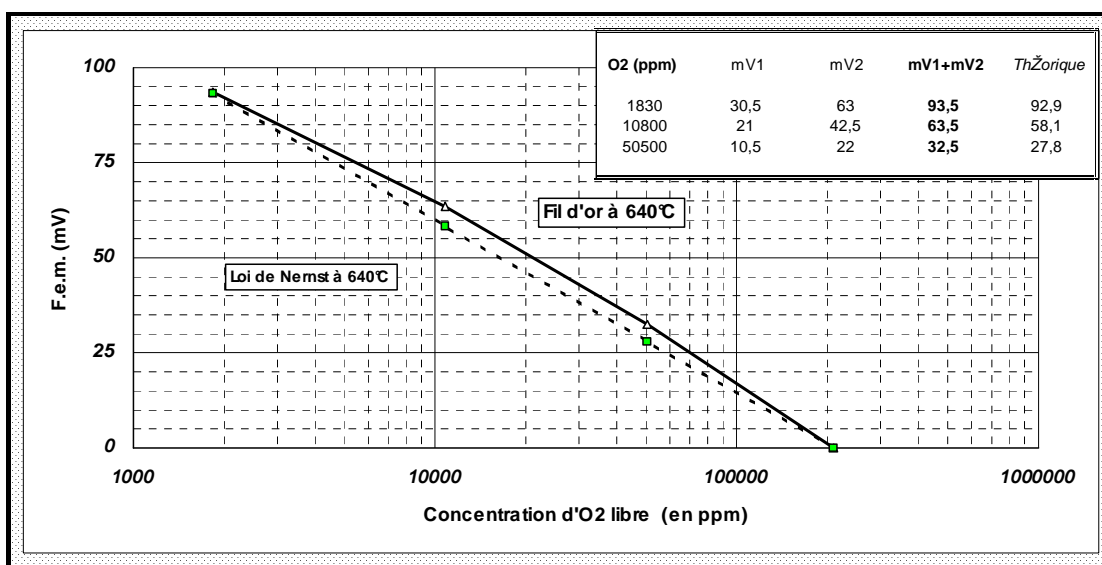


Figure 41 : comparaison des résultats obtenus avec la courbe théorique calculée à 913 K.

Nous constatons que la somme des différences de potentiel est très proche des valeurs obtenues avec une sonde classique à oxygène fonctionnant à 900 K.

Nous remarquons également que ce montage, par le jeu des impédances d'entrées sensiblement égales des deux électromètres, est un diviseur de tension. Le potentiel du fil d'or servant a priori de « référence » est porté, par rapport à la masse, exactement au potentiel moitié de l'intervalle séparant le potentiel de masse du potentiel du fil « mesure ». Le cordon « triaxial » d'entrée présente également des capacités voisines :

(+)/(-)	#	45 pF
(-)/terre	#	100 pF
(+)/terre	#	30 pF

Nous pouvons schématiser ces variations de la manière suivante (figure 42).

Le travail d'une charge électrique qui passe d'un potentiel initial à un potentiel final s'exprime par la relation :

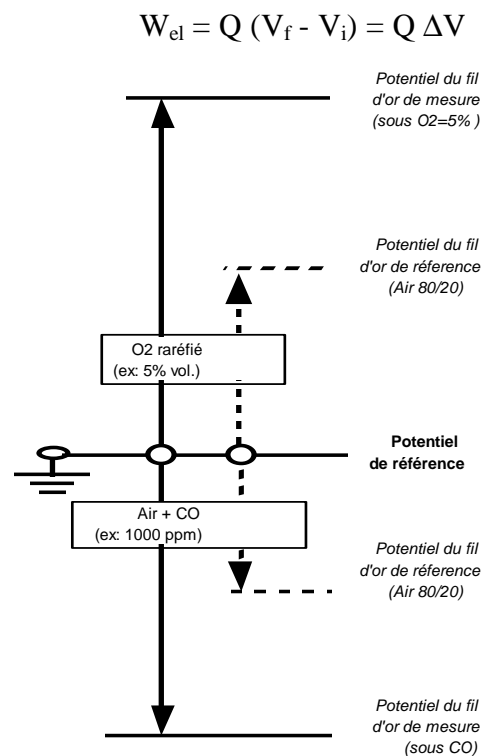


Figure 42 : variations relatives des potentiels électriques lors des introductions de CO ou d'oxygène raréfié.

Cette représentation nous fait comprendre ainsi que le travail électrique d'une réaction chimique mettant en jeu des électrons (oxydo-réduction) sur deux électrodes peut se décomposer en deux parties égales. Cependant, nous mesurons la différence de potentiel entre la garde métallique et le fil central de mesure, sans que le potentiel du fil d'or de référence intervienne. Cela s'est vite vérifié : le remplacement de l'air de référence par de l'azote ou de l'oxygène n'a eu en effet, aucune incidence sur les résultats.

Cela nous a permis de constater, malgré tout, que le montage à trois fils d'un électromètre peut se révéler abusif lorsque l'on pense l'utiliser au mieux, dans les normes, avec un maximum de performances grâce à son câble triaxial composé :

- d'un premier blindage, classique, relié à la terre,
- d'un second blindage cylindrique, interne, servant de pôle négatif,

- de l'âme centrale servant de pôle positif.

Dans ces conditions, l'impédance d'entrée (+)/(-) est de l'ordre de $10^{14} \Omega$... à condition que le courant de mesure **ne soit pas dévié** vers la masse ...

V.3.3. Montage pour un seul électromètre. Résultats

Le branchement électrique est simplifié en reliant la borne (-) à la masse et l'étude porte sur une seule cellule composée par l'un des trois tubes en acier inoxydable recevant le porte-échantillon associé comme nous l'avons montré sur la figure 35.

Les montages précédents utilisant les fils d'or ont montré des limites dans les réponses que ce soit sous CO ou avec l'O₂. Avec l'oxygène par exemple, la réponse électrique mesurée s'écarte notablement de celle théorique à partir d'une teneur inférieure à 4 % volume environ et sature ensuite entre 60 et 90 mV sous un balayage d'azote.

Les variations de température ont davantage montré un optimum situé entre 550 et 600°C qu'une augmentation continue de l'amplitude des réponses sous oxygène ou bien encore du CO.

Ces limitations de signaux étant dues probablement au comportement du matériau « or », nous avons remplacé ce métal par un fil de platine de diamètre 0,125 mm et d'une longueur d'environ 30 mm sortant d'un tube de quartz dont l'extrémité inférieure a été rétreinte jusqu'à un diamètre de quelques dixièmes de millimètre seulement.

Nous avons retrouvé une fois encore avec de l'oxygène et à 600°C, des valeurs proches des valeurs théoriques. Deux essais menés à 600°C et 660°C montrent que le signal est proportionnel à T, conformément à un comportement Nernstien (T : température absolue en degré Kelvin).

Les mesures obtenues sur 6 concentrations (de 3000 ppm à 100 % d'oxygène) ont montré une augmentation uniforme moyenne de +7,6 % au lieu des 6,9 % théoriques (tableau 5).

O ₂ (en % Vol.)	Tension mesurée (en mV.)	Tension théorique (en mV.)	Tension mesurée (en mV.)	Ecart observé p/r à 600°C	Ecart théorique p/r à 600°C
0.288	74.5	80.5	79.1	7.50%	6.90%
1.076	54	55.8	57.3	5.60%	---
3.83	31.4	31.9	33.6	13.20%	---
11.45	10.25	11.3	11.6	7%	---
52	-19.5	-17.1	-20.6	6.10%	---
100	-33.5	-29.4	-36	6.20%	---
			moyenne :	7.60%	6.90%

T = 600°C

T = 660°C

Tableau 5 : effet quantitatif de la température (loi en RT).

Nous retrouvons ainsi des résultats complets très proches des valeurs théoriques, par l'emploi **d'un seul électromètre** et constatons le lien étroit des courbes correspondantes sous deux températures (figure 43).

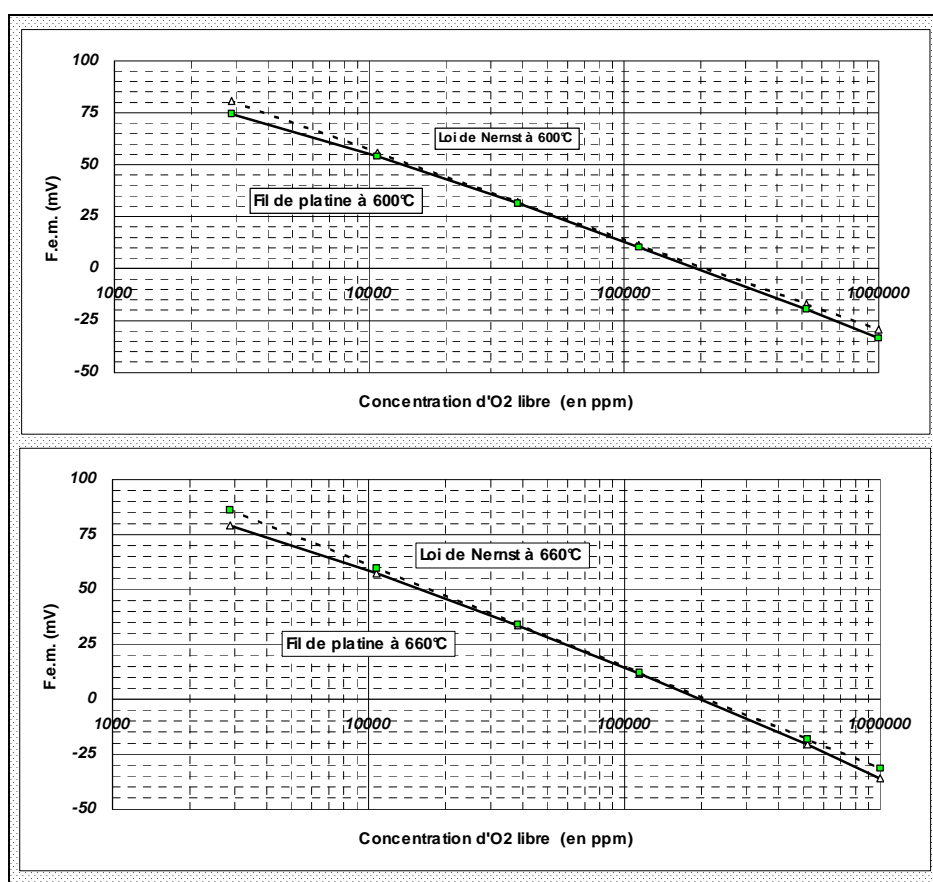


Figure 43 : comparaison des résultats expérimentaux avec les valeurs théoriques Nernstiennes.

Nous concluons ce chapitre en insistant sur les points qui nous ont apparus importants :

- Le montage est sensible « électriquement », très probablement par effet capacitif, avec la masse lorsque l'on utilise le tube en quartz.
- Il existe un domaine de température (500-600°C) très intéressant pour étudier, soit le courant, soit la tension que produit le phénomène d'oxydation du CO (notamment avec l'or associé au tube d'acier inoxydable).
- Les deux métaux (or ou platine) obéissent à une loi Nernstienne vis-à-vis de l'oxygène. La loi n'est plus vérifiée au-delà de 650°C très probablement à cause de l'acier inoxydable des trois tubes placés dans le four.

CHAPITRE VI

Résultats appliqués à la sonde « alumine bêta »

Nous savons que l'oxydation catalytique du CO est plus importante avec le platine qu'avec l'or et nous pouvons considérer que l'électrode en or ne provoque pas ou peu -selon la température (voir Annexe 13)- l'oxydation du CO lors d'une utilisation du capteur. La figure 29 montre plutôt l'équivalence du platine et de l'acier inoxydable vis-à-vis de la réponse électrique induite par l'oxydation du CO.

VI.1. Equivalence avec la sonde à alumine bêta

L'ensemble du travail effectué grâce au banc d'évaluation nous a permis de nous séparer progressivement du substrat constituant le *matériau sensible* ou bien encore *l'électrolyte* solide, pour ne nous intéresser qu'aux métaux.

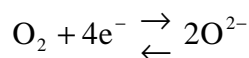
Le métal « or » nous a montré sa supériorité à produire le signal électrique avec le CO, mais, sous oxygène, nous observons très vite une saturation de la réponse électrique avec la température que ne semble pas connaître le platine utilisé pour les sondes industrielles à oxygène.

Nous pouvions donc penser que le capteur dit à « alumine bêta » utilise ces deux propriétés et que la réponse électrique est celle d'une sonde à oxygène répondant à une loi de type Nernstien déjà citée :

$$E_{(v)} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{P[O_2]_{\text{mes}}}{P[O_2]_{\text{ref}}}$$

En effet, les réactions d'oxydo-réductions avec les gaz étudiés sont différentes sur chaque électrode (probablement en vitesse et en intensité), et maintiennent de ce fait, à l'état d'équilibre, une pression partielle d'oxygène libre résultante différente sur chaque électrode.

Cette pression partielle d'oxygène libre est elle-même en équilibre avec les ions oxygènes d'espèces O^{2-} adsorbés sur l'électrode métallique, selon la réaction :



L'aptitude de l'oxygène à se dissocier sur les métaux est à la base même des échanges d'électrons qui peuvent se déplacer sous l'influence du champ électrique créé par le voltmètre, en un mouvement d'ensemble qui génère le courant. Ce courant est observable lorsque l'on change les équilibres physico-chimiques de l'oxydo-réduction, par exemple, entre les deux milieux métalliques reliés aux bornes de la source électrique constituée par le voltmètre électronique.

Ce voltmètre, nécessaire au fonctionnement, ne semble pas passif comme on pourrait le croire. Il peut permettre, grâce à sa polarité, de mettre en évidence l'effet « diode » d'un montage décrit au § IV.4., lorsqu'aucun support matériel n'est placé dans le champ électrique. Son courant de fuite et la capacité électrique globale du montage sont donc très importants pour l'étude de la sensibilité d'un capteur et détermine, par leurs amplitudes, une zone morte aussi bien dans un sens (oxydation), que dans l'autre (réduction). Nous en discuterons dans l'Annexe 6.

Nous pouvons penser dès lors, qu'à *l'équilibre seulement*, et dans le cas particulier d'une sonde à oxygène, **aucun courant** ne circule de la sonde au voltmètre et que, par conséquent, le renouvellement de l'échantillon gazeux n'est pas forcément nécessaire au maintien de l'équilibre électrique.

VI.2. Retraitement des résultats « capteurs »

Nous avons donc considéré la sonde à alumine bêta comme étant dérivée de la sonde classique à oxygène. Cette dernière comporte deux électrodes en platine dont l'une est réservée, par construction, à un gaz de référence (généralement l'air) [5] [6] [7].

Dans le cas de la sonde à alumine qui présente deux métaux différents au contact d'un même mélange gazeux, la composition en oxygène libre du mélange demeure quasi constante pour de faibles teneurs en gaz oxydo-réducteurs. L'électrode d'or, peu concernée par les réactions -sauf peut-être pour de fortes concentrations (Annexe 7) ou pour des températures supérieures à 450°C (Annexe 13)- définit alors le côté référence de *l'oxygène libre*.

L'électrode en platine, au cours de l'oxydation du CO par exemple, « voit » s'établir une nouvelle pression partielle d'oxygène libre, très superficielle, en équilibre avec la nouvelle *densité* des espèces O^{2-} qui se crée avec la réaction chimique de surface. Nous supposons dans ce cas, que la réaction a bien lieu **sur la surface** par la rencontre d'une molécule de CO et d'un ion adsorbé O^{2-} isolé momentanément.

Les résultats obtenus avec les éléments sensibles dits à alumine bêta ont pu être retraités en concevant ainsi la nouvelle « sonde à oxygène équivalente ». Nous avons alors repris quelques cas de figures où le capteur semblait être bien représentatif d'un bon fonctionnement et avons raisonné comme suit :

- 1 Le signal électrique est celui d'une sonde oxygène présentant sur ses deux faces deux pressions partielles d'oxygène *libre* différentes, dont l'une est celle de l'air pris à 20,9 % volume. Nous verrons en Annexe 13 que ce rôle peut être attribué, selon la température, à l'un des deux métaux.
- 2 Nous calculerons alors la nouvelle pression partielle de l'oxygène libre résultante causée par la réaction chimique de l'autre surface constituée par le platine en sachant bien que l'on considère à la fois deux équilibres :
 - l'équilibre fondamental O_2/O^{2-} commun aux deux électrodes, qui implique **quatre** électrons,
 - la réaction CO/O^{2-} , par exemple, présente principalement sur l'électrode de platine et qui implique **deux** électrons seulement.

Nous ne tenons pas compte d'une *constante* d'intégration que l'on annule généralement en prenant la différence de deux tensions qui sont calculées avec la même constante.

Nous noterons cette pression partielle d'oxygène libre équivalente *calculée* sur l'échange réel de deux électrons : $[O_2]_{\rightleftharpoons}$.

- 3 Nous reporterons sur un graphique log-log les concentrations de l'oxygène libre équivalent obtenues par cette méthode de calcul en fonction des concentrations du gaz oxydo-réducteur.

Nous présentons les résultats de différents échantillons traités de cette manière (figures 44 et 45).

Les représentations montrent, dans le cas du CO, que l'on utilise très rapidement tout l'oxygène dissocié pour trouver quelques milliers de ppm d'oxygène « libre » équivalent.

Nous ne tenons pas compte, dans les calculs, d'une constante très vraisemblable liée à une *dissymétrie* dans le fonctionnement du capteur.

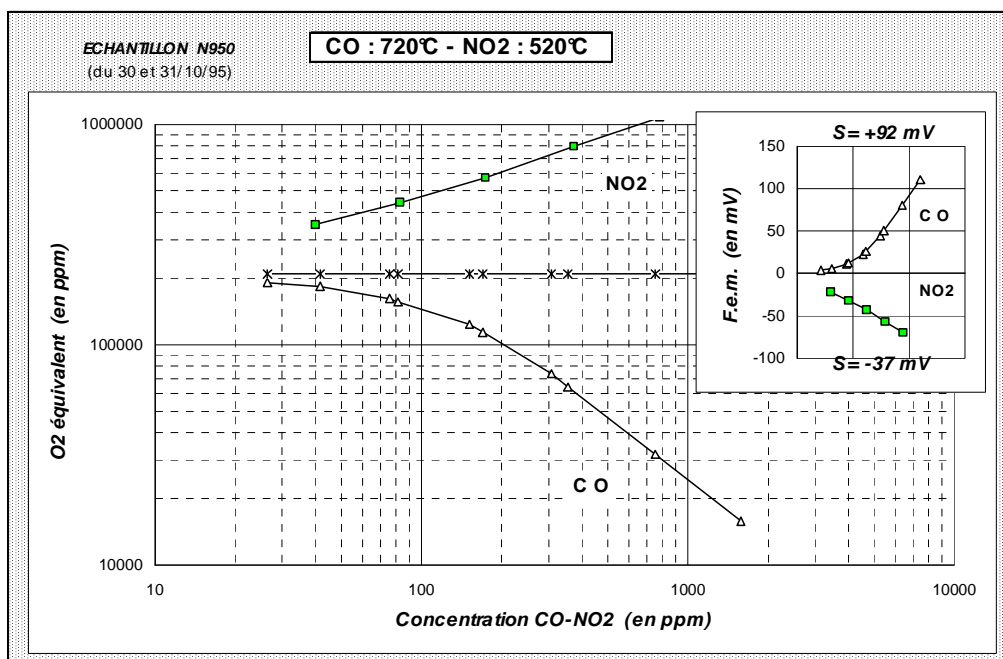


Figure 44 : échantillon N950 à 720°C sous CO et à 520°C sous NO₂.

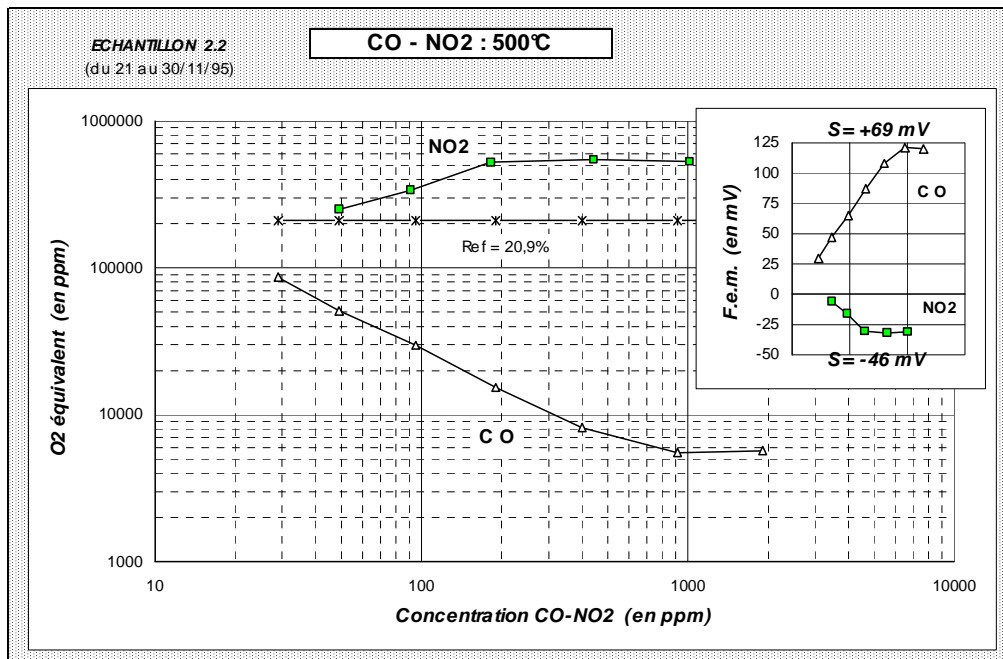


Figure 45 : échantillon 2.2. à 500°C sous CO et sous NO₂.

VI.3. Expériences complémentaires. Résultats et conclusions

D'une manière générale, le capteur dit à alumine bêta travaille en différentiel et possède une activité propre sur chaque électrode qui varie avec la température et la nature des gaz.

Nous avons remarqué que ces « activités » peuvent être égales à une température donnée et la réponse électrique induite se trouve être dans ce cas quasi nulle (cas du CO à 350°C environ et NO vers 700°C).

Pour confirmer que, malgré tout, la composante électrique provient **exclusivement** de la sonde à oxygène résultante, nous avons comparé les résultats d'une sonde obtenus avec du CO dilué dans de l'air zéro, à ceux obtenus avec un gaz de dilution dont les teneurs en oxygène ont été de 3,83 - 11,6 - 20,9 et 52 % volume seulement.

Les teneurs en CO, qui ont varié de 100 à 1940 ppm, sont restées identiques dans les quatre cas.

Nous avons donc obtenu, avec les mêmes artifices de calcul, quatre courbes représentées en figure 46 (les valeurs expérimentales sont données dans le tableau 6 situé à la fin de l'Annexe 10).

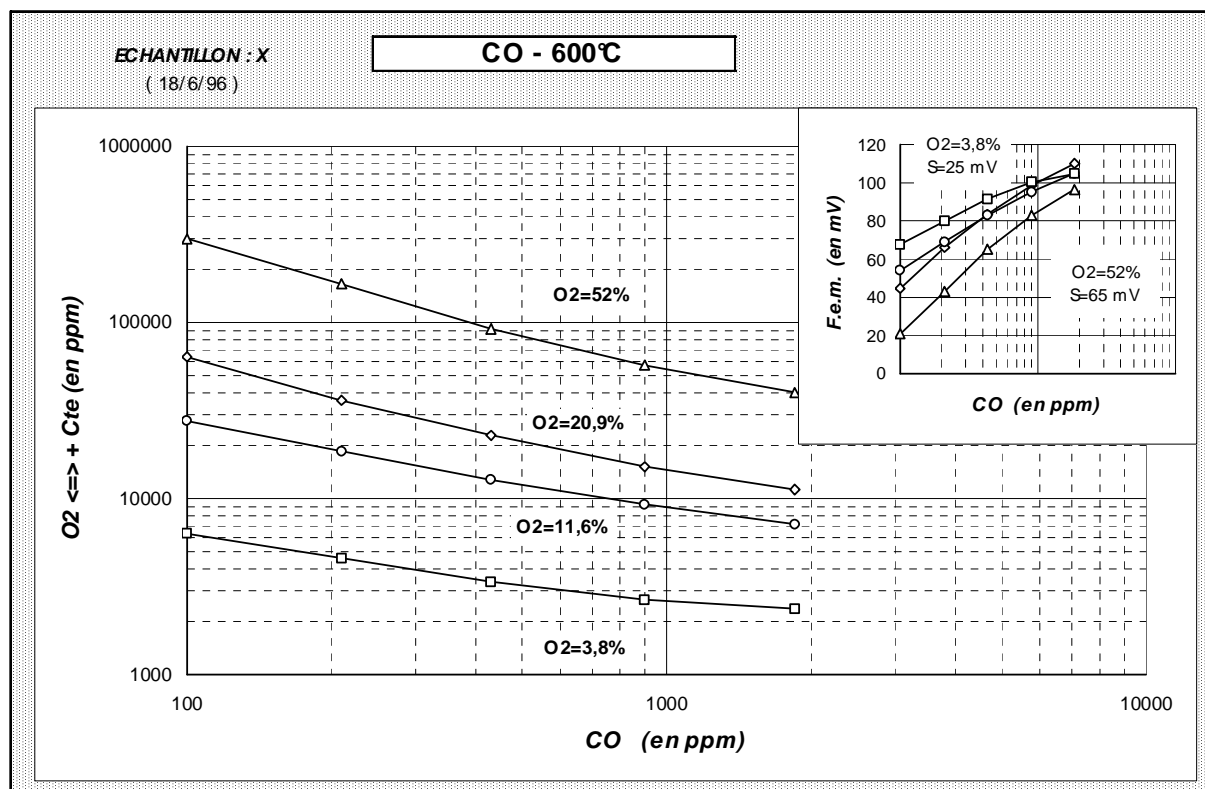


Figure 46 : généralisation du procédé pour différentes teneurs d'oxygène du gaz diluant, à 600°C.

Dans le cas d'une sonde à oxygène qui utiliserait successivement deux références distinctes pour mesurer le même échantillon gazeux, la première différence de potentiel peut s'exprimer par :

$$E_1 = K_1 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[O_2]_{\text{mes}}}{[Ref_1]} \right)$$

$$[Ref_1] = 3,83 \text{ \% volume}$$

$$[O_2]_{\text{mes}} = \text{pression partielle d'oxygène libre à mesurer}$$

et la seconde ddp, sous gaz diluant à 52 % d'oxygène par exemple, s'écrit :

$$E_2 = K_1 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[O_2]_{\text{mes}}}{[Ref_2]} \right) \quad [Ref_2] = 52 \% \text{ volume}$$

L'écart entre les deux mesures, pour une même concentration d'échantillon à mesurer, est donc égal à :

$$(E_1 - E_2) = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[Ref_2]}{[Ref_1]} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[O_2]_{\text{mes}}}{[O_2]_{\text{mes}}} \right)$$

soit, à 600°C :

$$(E_1 - E_2) = 18,8 \cdot \ln \frac{52}{3,83} \approx 49 \text{ mV}$$

Nous avons mesuré effectivement, pour une faible concentration de CO de 100 ppm, 68 et 21 mV, soit un écart de 47 mV que nous pouvons observer sur le médaillon de la figure 46 précédente. L'équivalence des deux résultats montrerait, dans ce cas, que la quantité d'oxygène libre nécessaire à la réaction a été suffisante et identique dans ces expériences conduites avec des pressions d'oxygène variables, et que seul, seul, le terme $\frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[Ref_2]}{[Ref_1]} \right)$ intervient dans le décalage des courbes représentant les tensions électriques pour de *faibles concentrations* en CO.

Nous montrons, figure 47, les écarts relatifs par rapport à l'air, calculés comme ci-dessus, pour les quatre pressions d'oxygène appliquées à la réaction de 100 ppm de CO.

Nous remarquons que le faisceau de courbes de la figure 46 précédente, traité ainsi, paraît bien plus régulier que celui des réponses électriques correspondant, représenté en médaillon. La réponse électrique due à la réaction chimique paraît donc exploiter, très rapidement, avec seulement quelques milliers de ppm de CO, l'ensemble des sites du métal utilisé par la dissociation de l'oxygène avant de se trouver saturée. Cependant, la translation théorique lors des changements de référence en oxygène libre n'est plus observée au-delà de 100 ppm de CO. Cela semble confirmer que les deux électrodes sont impliquées dans

l'oxydation du CO et que la réaction dépend également de la pression partielle de l'oxygène libre.

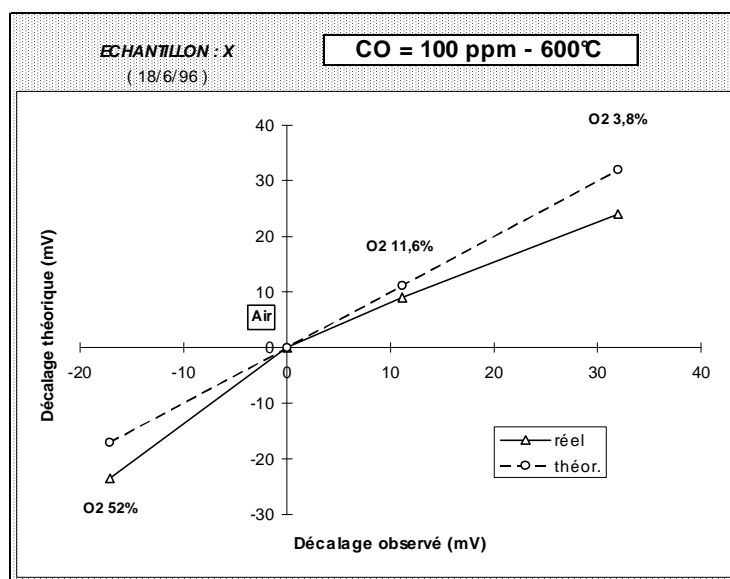


Figure 47 : écarts observés dans la translation des courbes obtenues sous différentes pressions partielles d'oxygène libre, par rapport à l'air.

Ces équations, modifiées par les observations rapportées dans la dernière annexe (Annexe 13), peuvent donc être utilisées pour prévoir le comportement électrique d'un capteur qui travaillera dans d'autres conditions d'oxygène libre, sachant que le terme $\frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{[Re f_1]}{[Re f_2]} \right)$ correspond à une translation idéale. Il est cependant impératif que le signal électrique comporte la zone linéaire habituelle dans les deux cas envisagés.

Des essais complémentaires, utilisant encore moins de CO -pour être en large excès d'oxygène- pourraient affiner et donc, confirmer ces résultats.

Nous proposons, en Annexe 11, une explication des phénomènes électriques mis en jeu, et, en Annexe 9, une étude plus détaillée sur le sujet, en remarquant qu'un « **potentiel d'origine** » -indépendant du nombre d'électrons échangés- peut être calculé en extrapolant les droites qui représentent « l'oxygène équivalent ». Les quatre points ainsi obtenus déterminent une droite remarquable situant le domaine des réactions physico-chimiques du CO. L'étude

reprend l'exemple de ce paragraphe ainsi que d'autres valeurs obtenues à 650°C avec le même échantillon.

VI.4. Projets de montage pour étudier les propriétés intrinsèques d'un matériau

Les nombreux problèmes que l'on a rencontrés nous ont montré qu'il fallait être très vigilant dès la conception d'un montage. Nous avons remarqué qu'il était possible de travailler avec ou sans substrat et que l'effet « diode » apparaît lorsque le courant ne peut circuler dans les deux sens, comme cela est possible en présence d'un substrat résistif. La polarisation apportée par le voltmètre est donc primordiale lorsqu'il n'y a pas de substrat.

Nous avons également vu (Chapitre I, § 6.1. usure des matériaux, Chapitre IV, § 4., et Chapitre V, § 3.1. blocage par un champ parasite), que le conducteur métallique doit présenter une continuité parfaite dans sa nature, de la partie active chaude, à la partie cordon de mesure placée à l'ambiante où existe un champ électrique inévitable dû à la « jonction froide » constituée par le matériau et le cuivre de la liaison électrique.

Toutes ces considérations étant prises en compte, nous pouvons réfléchir à un nouveau montage, apte à évaluer un matériau nouveau.

Dans un premier temps, son comportement avec l'oxygène sera comparé avec celui du platine placé sous air, à 700°C. Nous obtiendrons alors une pseudo loi de Nernst décrivant son aptitude à dissocier l'oxygène et donc de connaître son domaine possible d'utilisation -avec un gaz réducteur- pour une température donnée. Les essais d'oxydo-réduction pourront se faire ensuite dans les mêmes conditions.

Une amélioration importante pourrait être également apportée par l'analyse in situ de l'atmosphère gazeuse notamment par l'apport de méthodes optiques (absorption U.V.), afin de doser *réellement* le NO qui se présente au niveau de l'échantillon.

Une autre amélioration très importante à faire serait d'utiliser un four à lampes halogènes. En effet, ce type de four présente le très grand avantage de présenter deux demi-

coquilles articulées dont les éléments chauffants, latéraux, ne produisent pas l'effet de self que nous rencontrons avec les fours bobinés classiques.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Le banc que l'on a étudié, puis construit en adaptant son automatisme et l'acquisition des paramètres de son fonctionnement avec un micro-ordinateur nous a rendu, en peu de temps, de multiples services. L'analyse des gaz et le traitement des résultats par l'informatique ont été les outils déterminants pour mener à bien ce travail.

Nous avons pu multiplier le choix des gaz et les utiliser dans un domaine assez large de concentration, et analyser les produits formés ou dégradés qui les accompagnent en amont et en aval du montage expérimental.

La fiabilité de la dilution gazeuse assurée par des débitmètres massiques a été démontrée. La stabilité, au cours du temps, des mélanges de gaz concentrés en bouteille, alliée à une très faible consommation, apporte un avantage certain.

Le débit gazeux important fourni par le banc a été également très apprécié pour garantir des temps de réponse inférieurs à la minute.

La possibilité de varier la **nature** du gaz diluant sera très appréciée également pour continuer les études portant sur la composition de l'oxygène du gaz servant à la dilution finale.

Bien que notre appareillage apporte une bonne solution par l'analyse amont/aval des gaz, associée à un débit important, une amélioration est à apporter en ce qui concerne la stabilité du NO avant son introduction :

- 1 par l'emploi d'une bouteille moins concentrée (1 % volume par exemple) et une dilution appropriée qui diminuerait le temps de séjour des gaz. L'emploi de tubes plus petits peut également être envisagé ;
- 2
par une méthode optique d'analyse (absorption U.V.) in situ ou dans une zone très proche de l'échantillon.

Le montage a évolué dans le sens de la simplicité en ce qui concerne les porte-échantillons mais s'est trouvé simultanément compliqué par l'emploi d'électromètres.

Nous avons mis en évidence le rôle **fondamental** de l'oxygène dans le mécanisme des capteurs.

Les problèmes que l'on a rencontrés, loin de nous décourager, ont, au contraire, aiguisé notre curiosité. Des solutions ont pu être apportées, graduellement, grâce au « doigté » technologique et aux sciences fondamentales. Nous avons conscience qu'un certain nombre de problèmes demeure et qu'un travail important reste à faire, ne serait-ce que pour confirmer et valider nos résultats.

- Nous avons mis en évidence le comportement Nernstien de deux matériaux (or et platine) par rapport à un tube métallique lorsqu'ils sont soumis à des pressions partielles d'oxygène différentes, sans le matériau habituel qui les lie mécaniquement.
- Nous avons vérifié que le capteur dit à « alumine bêta » fonctionnait sur ce principe grâce à l'oxydo-réduction des gaz, différente sur chaque électrode.
- Nous pouvons prévoir, pour un gaz, la transposition d'une courbe de réponse donnée à différentes pressions partielles d'oxygène de référence, dans un domaine pratique raisonnable, évidemment.

Perspectives

La connaissance des propriétés catalytiques et plus particulièrement électro-catalytiques d'autres matériaux (qui peuvent être très nombreux grâce aux mélanges) sera très précieuse pour élaborer de nouveaux capteurs selon des critères précis : sélectivité, sensibilité, gamme utile, etc ...

Nous savons qu'un travail important reste à faire sur le « couplage » des électrodes de façon à optimiser les surfaces et leurs formes. Cela revient en fait, à étudier plus en détail la distribution et l'intensité du champ électrique.

Le choix du dispositif de mesure constitue dans chaque cas, une longue étude (courant de fuite, impédance complexe de l'entrée, temps de réponse, etc ...).

Nous pouvons envisager également une étude parallèle et complémentaire sur *les potentiels de surface*, bien que des problèmes se posent lorsqu'un appareillage électrique est relié à la terre et que le phénomène à étudier prenne naissance par **dualité**.

Le laboratoire, qui dispose d'une méthode de mesure par le condensateur vibrant de Kelvin, envisage de mener ce genre d'étude.

ANNEXE 1 : Description des échantillons cités dans le mémoire

Pages	
28, 30	<p>N26 : Morceau « IIa » d'un bloc à 50 % d'alumine bêta et 50 % de verre dopé au sodium. Le bloc a subi un traitement thermique de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1} \rightarrow 600^{\circ}\text{C}$ puis $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1} \rightarrow 1200^{\circ}\text{C}$ puis $15^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1} \rightarrow 1500^{\circ}\text{C}$ puis retour à l'ambiante à $15^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.</p> <p>Traitement au SO_2.</p> <p>M = 0,1140 g.</p>
31, 72	<p>N950 : Echantillon sérigraphié en couche épaisse par procédé machine, d'un mélange à 50 % d'alumine bêta et 50 % de verre. Un traitement thermique à 900°C pendant deux heures a été imposé suivi d'un recuit à 950°C pendant une heure.</p> <p>Traitement au SO_2.</p> <p>M = 0,2234 g.</p>
34, 52 35, 51, 52, 83 32 32	<p>N2.1.) Ces quatre échantillons proviennent d'un même lot de structures N2.2. sérigraphiées machines à couche épaisse de 50 % d'alumine β/β'' et de 50 % N2.3. de verre dopé au sodium. Les couches sont déposées sur un substrat N2.4. d'alumine alpha :</p> <p>2.1. : 0,2036 g 2.2. : 0,2241 g 2.3. : 0,2563 g 2.4. : 0,2174 g.</p>
38	<p>N49 : Structure massive provenant d'une plaque IV constituée d'alumine bêta frittée à 1650°C (2/95) (une fragmentation a été observée par la suite).</p> <p>M = 0,1259 g.</p>
40, 110, 116	<p>N33 : Structure massive provenant du morceau « Ib » du bloc décrit pour N26.</p> <p>Traitement au SO_2.</p>
56 134	<p>N13 : Echantillon sérigraphié en couches (double épaisseur) par procédé machine (N5213) d'un mélange à 50 % d'alumine bêta et de 50 % de verre. Un traitement thermique à 900°C de deux heures a été imposé.</p> <p>Non recuit et traité au SO_2.</p> <p>M = 0,3636 g.</p>

ANNEXE 2 : Calcul approché de la température atteinte par les gaz

Il a été nécessaire, de par la complexité du problème posé à notre niveau, de faire quelques simplifications afin de comparer l'énergie théorique nécessaire pour élever la température d'un gaz s'échauffant par convection au voisinage d'une paroi, à celle calculée sur des exemples existant dans la littérature [3]. Les puissances mises en jeux par le rayonnement, complexes à calculer, et réellement importantes seulement à haute température, n'ont pas été prises en compte.

Rappels théoriques

Soit un élément dS de paroi (constituée par la face interne de notre tube) portée et maintenue à une température T_f , et un gaz arrivant loin de cette paroi à une température inférieure T_i (figure 48). Le débit gazeux détermine le temps de séjour dt du gaz au-dessus de cet élément de surface et l'équation de la quantité de chaleur échangée s'écrit :

$$d^2Q = h (T_f - T_i) dS . dt$$

On définit ainsi un coefficient h appelé « coefficient d'échange thermique par convection ».

Il dépend de plusieurs facteurs :

- de la géométrie, de la nature des parois, de la rugosité,
- de la nature du fluide considéré,
- du régime de l'écoulement,
- de la température initiale T_i prise au départ.

Exprimé habituellement en $W.m^{-2}.^{\circ}C^{-1}$, il vaut entre 2 et 200 pour les gaz.

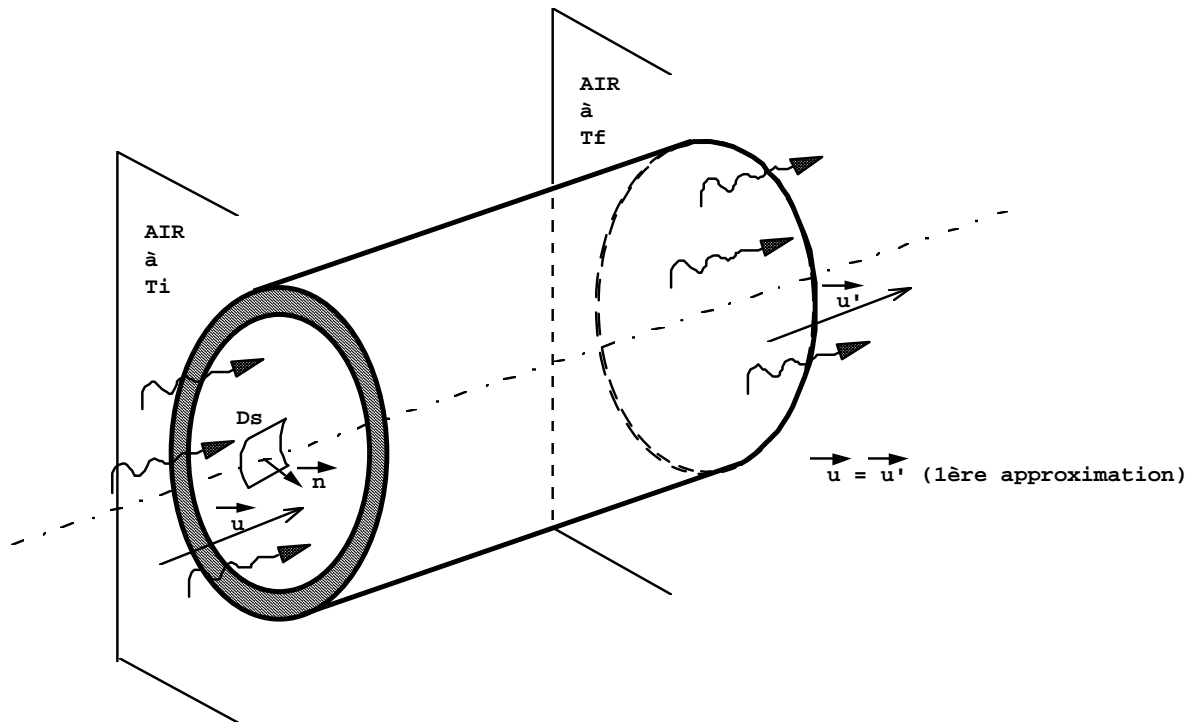


Figure 48 : transfert de chaleur par un élément de tube.

Prenons l'exemple d'une plaque chauffée dont la largeur équivaut au périmètre interne de notre tube en quartz et de longueur égale à la moitié de ce tube. Si on fait l'hypothèse simplificatrice qui consiste à dire que l'ensemble du gaz est confiné dans l'axe du tube, alors la distance aux parois est égale à celle du rayon, soit : $d = 0,015 \text{ m}$. Si on adopte un débit moitié (70 Nl.h^{-1}) de celui envisagé pour le mélange, la vitesse linéaire d'écoulement vaut environ $0,03 \text{ m.s}^{-1}$. Il convient de vérifier le régime d'écoulement par le calcul du nombre de Reynolds :

$$\text{Re} = \frac{U \cdot x}{\nu} \quad \text{avec : } \nu = \mu/\rho$$

où : ν : viscosité cinématique $\approx 15.10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$

μ : viscosité dynamique en $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$

ρ : densité du fluide

x : diamètre du tube

U : vitesse du fluide

Donc :

$$Re = \frac{0,03 \cdot 0,028}{15 \cdot 10^{-6}} = 56$$

Le régime est laminaire.

L'accès au coefficient d'échange par convection h est alors défini au point d'abscisse x par la formule :

$$h = \frac{Nu_{(x)} \lambda}{d}$$

avec : Nu : nombre de Nusselt ($Nu = 0,288 Re^{1/2} = 2,15$)

λ : conductibilité thermique de l'air ($\approx 0,35 \text{ J.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$)

d : distance à la paroi.

L'application numérique donne pour notre exemple : $h \approx 175 \text{ W.m}^{-2}.\text{°C}^{-1}$ (compris entre 2 et 200). Le gaz met alors, sur une longueur de 0,30 m, 10 secondes pour parvenir au centre du four. L'énergie échangée et calculée par ce transfert thermique représente donc une quantité de chaleur égale à :

$$Q = h (T_f - T_i) S \cdot dt$$

$$Q = 46 \Delta T \text{ (exprimée en Joules)}$$

Calculons maintenant l'énergie nécessaire pour élever la température des 0,25 gramme d'air ayant traversé le tube pendant ces 10 secondes :

$$\Delta Q = mc \Delta T$$

La chaleur spécifique de l'air à pression constante est d'environ 1060 J.kg^{-1} . Soit :

$$\Delta Q = 0,25 \cdot 10^{-3} \cdot 1060 \cdot \Delta T$$

$$\Delta Q = 0,26 \Delta T$$

Nous constatons donc que, sans faire les calculs d'intégrations (deux gradients sont à considérer : de la paroi vers l'axe central du tube et de l'extrémité du tube à la zone chaude centrale du four), nous disposons d'une énergie bien supérieure, plus de 100 fois que celle théorique nécessaire pour élever la température d'un écart donné de la masse d'air correspondante.

Nous pouvons supposer alors que les 10 cm de la zone centrale, homogène en température, suffisent largement pour chauffer le flux gazeux.

Nous allons traiter le même problème, maintenant, sur l'exemple d'une conduite cylindrique et en utilisant le nombre de Prandtl Pr utilisé dans les abaques :

$$Pr = \frac{\mu C_p}{\lambda}$$

où : μ : viscosité dynamique # $0,20.10^{-4} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$

λ : conductibilité thermique # $0,35 \text{ J.m}^{-1}.\text{°C}^{-1}$

C_p : chaleur spécifique à pression constante # 1060 J.kg^{-1} .

Remarques : C_p varie peu avec T tandis que μ et λ varient sensiblement entre 400 et 700°C.

Ces valeurs : $Pr \approx 0,06$ et la valeur faible de Re (nombre de Reynolds) nous placent dans une zone de l'abaque qui indique une valeur quasi constante de 3, pour le nombre de Nusselt Nu en régime laminaire ($Nu = 3$).

Nous pouvons maintenant connaître la valeur du coefficient d'échange thermique par convection h :

$$h = \frac{Nu\lambda}{D} \quad \text{où } D \text{ représente le diamètre,}$$

$$h = \frac{3 \cdot 0,35}{0,03} = 35 \text{ W.m}^{-2}.\text{°C}^{-1}$$

La quantité de chaleur fournie sur 30 cm de longueur et pendant 10 secondes est égale alors à :

$$Q = 35.2,6.10^{-2} \cdot 10.\Delta T$$

$$Q \approx 9,2 \Delta T$$

Cet exemple nous fournit une valeur plus faible que celle calculée dans l'exemple précédent qui assimilait notre paroi à une surface plane. Cette valeur reste supérieure encore à l'énergie nécessaire au chauffage du gaz.

Conclusions

Les deux calculs, appliqués à notre tube, montrent que quelques secondes suffisent pour chauffer un gaz qui circule au voisinage d'une paroi homogène en température. De plus, les gaz ne demandent que très peu d'énergie pour être chauffés comparativement à un solide ou un liquide, et nous voyons ainsi que l'installation est largement dimensionnée.

ANNEXE 3 : Programme informatique écrit en Turbo Pascal 7.0

```
PROGRAM KEITH250;

{ Adresses de sorties 0:(1L/h et 1:(5L/h)[CO] 2:(L/h)[NO/NO2] 3:1L/h[AC3] }
{ Pour CO l'un des deux débitmètres 5 ou 1NI-h est utilisé. }
{ Domaine de validité: 1.5V à 5V pour les débitmètres... }

USES ieeepas.crt,dos,dac8800;

{Example 1: use of SEND & ENTER to communicate
with an instrument (Keithley 196 meter)}

CONST k705 =17; { GPIB address of the instrument }
kl96 =7;
w=50; { 50 cycles de x scrutatations du Keythley }

VAR
year,month,day,dayofweek,hour,min,second,sec100: word;
status,e,u,y,o,d,i,j,ad,data,k,bw,sz,zz,v,bb: integer;
z,t0,t1,t2,t3,p:longint;
l: word;
Lm,Lc,c,d,f,ww: string;
Voie,Mes,Res: string;
fich,gaz:string[25];
x,r,cz,vm,zu,tatb: real; { cz: concent. maxi intro clavier. }
datafile: text; { zu: pas logaritm. des paliers... }
hh,up:char;

function seconde: longint; { Fonction Philippe B. du temps. }
var y,m,d,dw,h,mn,s,c: word;
ly,lh,lh,mn,ls: longint;
const dm : array[1..12] of longint = (0,31,59,90,120,151,181,212,243,273,304,334);
{tant pis pour les années bissextiles!!}
begin
getdate(y,m,d,dw);
gettime(h,mn,s,c);
ly:=y; ld:=d; lh:=h; lmn:=mn; ls:=s;
seconde:= (((ly-1994)*365+dm[mn]+ld)*24+lh)*60+lmn*60+ls;
end;

BEGIN
bb:=1; { Init de la progression logarithm. }
v:=12; { Départ des paliers à 5% env. sur RDM.}
clrscr;
f:=000'; { Initialisation des electrovannes Keythley }
initialize (1,0); { make PC a controller at address 1 }
for i:=0 to 7 do cna(0,i); { init. des débitmètres...carte CNA }
for i:=0 to 7 do commande(i,0);{ init. des sorties log. carte CNA }
cna(160,3); { 3.4V (65%) sur RDM N°4 carte CNA }
gotoxy(5,5);
writeln('Attention... Débits de dilution supposés à...');
writeln('ASM1:(général) =160 NI-h (40%)');
writeln('ASM2:(dilution NOx)=180 NI-h (60%)');
writeln;
writeln('Attention...5 Niveaux de concentration seront générés!');
writeln(' " TYPE DE GAZ UTILISE ?");
writeln(' 1= CO mini=150 ppm maxi= 400 ppm [CO =7.01%]');
writeln(' 2= CO mini=650 ppm maxi=1900 ppm [CO =7.01%]');
writeln(' 3= NO mini=700 ppm maxi=2000 ppm [NO =6.98%]');
writeln(' 4= NO2 mini=400 ppm maxi=1250 ppm [NO2=4.25%]');
repeat
ww:=readkey;writeln(ww); val(ww,bw,sz);
if ((bw)>4)or((bw)<1)then writeln('Répondez par 1,2,3 ou 4 !!!');
until ((bw)=1)or((bw)=2)or((bw)=3)or((bw)=4)or((bw)=27);

repeat
writeln(' Concentration maxi souhaitée (en ppm)?');
readln(cz);

case bw of
2: { CO [1900] }
begin
repeat
vm:=round((255*cz)/1900); cna(255,1); cna(255,0); zz:=1;{...0.1V sur N°2...}
if (vm<100)or(vm>255) then begin
writeln(' Attention ! Ecart faible entre 2 paliers...');
writeln(' Il peut-etre judicieux d\'augmenter ...');
writeln(' ... le débit général de l\'air à 320 NL/h (80%) ...');
delay(5000);clrscr;
gotoxy(5,5);
writeln('Attention... Débits de dilution supposés à...');
writeln('ASM1:(général) =160 NI-h (40%)');
writeln('ASM2:(dilution NOx)=180 NI-h (60%)');
writeln;
writeln('Attention...5 Niveaux de concentration seront générés!');
writeln(' " TYPE DE GAZ UTILISE ?");
writeln(' 1= CO mini=150 ppm maxi= 400 ppm [CO =7.01%]');
writeln(' 2= CO mini=650 ppm maxi=1900 ppm [CO =7.01%]');
writeln(' 3= NO mini=700 ppm maxi=2000 ppm [NO =6.98%]');
writeln(' 4= NO2 mini=400 ppm maxi=1250 ppm [NO2=4.25%]');
repeat
ww:=readkey;writeln(ww); val(ww,bw,sz);
if ((bw)>4)or((bw)<1)then writeln('Répondez par 1,2,3 ou 4 !!!');
until ((bw)=1)or((bw)=2)or((bw)=3)or((bw)=4)or((bw)=27);

writeln(' Concentration maxi souhaitée (en ppm)?');
readln(cz);

end;
until ((vm)<=255)and((vm)>=80); { Fourchette obligatoire. }
writeln(' O.K. le débitmètre travaillera sur une plage correcte!');
delay(2000);
WriteLn('... Patience une purge de 6NI/h se fait actuellement ! 30s ...');
writeln('... Possibilité d\'annuler le programme avec -> ESC. ...');
t2:=seconde;
repeat
t3:=seconde;
if keypressed then begin
hh:=readkey; if (hh)=#27 then
begin
for i:=0 to 7 do commande(i,0);{ init. des sorties log. carte CNA }
for i:=0 to 7 do cna(0,i); { init. des débitmètres...carte CNA }
send (k705,'O000'+X,status); { make a reset on I/O du 705 }
send (k705,'RX,status); { make a reset on multiplexeur }
halt;
end;
end;
until((t3-t2)>30);
cna(v,1); cna(0,0); { Purge temporisée.}
zu:=(ln(vm)-2.48)/4; { zu: pas des paliers log. }
end;
3: { NO [2000] }
begin
repeat
commande(1,1); delay(1500); commande(0,1); { EV NO et EV URAS..}
vm:=round((255*cz)/2000); cna(255,2);zz:=2; { ...0.1V sur N°3...}
if (vm<100)or(vm>255) then begin
writeln(' Attention ! Ecart faible entre 2 paliers...');
writeln(' Il peut-etre judicieux d\'augmenter ...');
writeln(' ... le débit général de l\'air à 320 NL/h (80%) ...');
delay(5000);clrscr;
gotoxy(5,5);
writeln('Attention... Débits de dilution supposés à...');
writeln('ASM1:(général) =160 NI-h (40%)');
writeln('ASM2:(dilution NOx)=180 NI-h (60%)');
writeln;
writeln('Attention...5 Niveaux de concentration seront générés!');
writeln(' " TYPE DE GAZ UTILISE ?");
writeln(' 1= CO mini=150 ppm maxi= 400 ppm [CO =7.01%]');
writeln(' 2= CO mini=650 ppm maxi=1900 ppm [CO =7.01%]');
writeln(' 3= NO mini=700 ppm maxi=2000 ppm [NO =6.98%]');
writeln(' 4= NO2 mini=400 ppm maxi=1250 ppm [NO2=4.25%]');
repeat
ww:=readkey;writeln(ww); val(ww,bw,sz);
if ((bw)>4)or((bw)<1)then writeln('Répondez par 1,2,3 ou 4 !!!');
until ((bw)=1)or((bw)=2)or((bw)=3)or((bw)=4)or((bw)=27);

writeln(' Concentration maxi souhaitée (en ppm)?');
readln(cz);

end;
until ((vm)<=255)and((vm)>=80); { Fourchette obligatoire. }
writeln(' O.K. le débitmètre travaillera sur une plage correcte!');
delay(2000);
WriteLn('... Patience une purge de 5NI/h se fait actuellement ! 80s ...');
writeln('... Possibilité d\'annuler le programme avec -> ESC. ...');
t2:=seconde;
repeat
t3:=seconde;
if keypressed then begin
hh:=readkey; if (hh)=#27 then
begin
for i:=0 to 7 do commande(i,0);{ init. des sorties log. carte CNA }
for i:=0 to 7 do cna(0,i); { init. des débitmètres...carte CNA }
send (k705,'O000'+X,status); { make a reset on I/O du 705 }
send (k705,'RX,status); { make a reset on multiplexeur }
halt;
end;
end;
until((t3-t2)>80);
cna(v,2); { Purge temporisée.}
zu:=(ln(vm)-2.48)/4; cna(160,3);
end;
4: { NO2 [1250] }
begin
repeat
commande(1,1); delay(1500); commande(0,1); { EV NO et EV URAS..}
vm:=round((255*cz)/1250); cna(255,2);zz:=2; { ...0.1V sur N°3...}
if (vm<100)or(vm>255) then begin
writeln(' Attention ! Ecart faible entre 2 paliers...');
writeln(' Il peut-etre judicieux d\'augmenter ...');
writeln(' ... le débit général de l\'air à 320 NL/h (80%) ...');
delay(5000);clrscr;
gotoxy(5,5);
writeln('Attention... Débits de dilution supposés à...');
writeln('ASM1:(général) =160 NI-h (40%)');
writeln('ASM2:(dilution NOx)=180 NI-h (60%)');
writeln;
writeln('Attention...5 Niveaux de concentration seront générés!');
writeln(' " TYPE DE GAZ UTILISE ?");
writeln(' 1= CO mini=150 ppm maxi= 400 ppm [CO =7.01%]');
writeln(' 2= CO mini=650 ppm maxi=1900 ppm [CO =7.01%]');
writeln(' 3= NO mini=700 ppm maxi=2000 ppm [NO =6.98%]');
writeln(' 4= NO2 mini=400 ppm maxi=1250 ppm [NO2=4.25%]');
repeat
ww:=readkey;writeln(ww); val(ww,bw,sz);
if ((bw)>4)or((bw)<1)then writeln('Répondez par 1,2,3 ou 4 !!!');
until ((bw)=1)or((bw)=2)or((bw)=3)or((bw)=4)or((bw)=27);

writeln(' Concentration maxi souhaitée (en ppm)?');
readln(cz);

end;
until ((vm)<=255)and((vm)>=80); { Fourchette obligatoire. }
writeln(' O.K. le débitmètre travaillera sur une plage correcte!');
delay(2000);
WriteLn('... Patience une purge de 5NI/h se fait actuellement ! 50s ...');
writeln('... Possibilité d\'annuler le programme avec -> ESC. ...');
t2:=seconde;
repeat
t3:=seconde;
if keypressed then begin
hh:=readkey; if (hh)=#27 then
begin
```

```

for i:=0 to 7 do commande(i,0){ init. des sorties log. carte CNA }
  for i:=0 to 7 do cna(0,i); { init. des débitmètres...carte CNA }
  send (k705,'O000'+X,status); { make a reset on I/O du 705 }
  send (k705,'RX',status); { make a reset on multiplexeur }
  halt;
end;
end;
until((t3-t2)>50);
cna(v,2); { Purge temporisée.}
zu:=(ln(vm)-2.48)/4; cna(160,3);
end;
1: { CO [400] }
begin
repeat
vm:=round((255*cz)/400); cna(255,0); cna(255,1); zz:=0;{ ...0.1V sur N°1 ...}
if (vm<100)or(vm>255) then begin
writeln(" Attention ! Ecart faible entre 2 paliers...");
writeln(" Il peut-etre judicieux d'augmenter ...");
writeln(" ... le débit général de l'air à 320 NL/h (80%) ...");
delay(5000); clrscr;
gotoxy(5,5);
writeln("Attention... Débits de dilution supposés à..");
writeln("ASM1:(général) =160 NI-h (40%);");
writeln("ASM2:(dilution NOx) =180 NI-h (60%);");
writeln;
writeln("Attention...5 Niveaux de concentration seront générés!");
writeln(" TYPE DE GAZ UTILISE ?");
writeln(" 1= CO mini=150 ppm maxi= 400 ppm [CO =7.01%]");
writeln(" 2= CO mini=650 ppm maxi=1900 ppm [CO =7.01%]");
writeln(" 3= NO mini=700 ppm maxi=2000 ppm [NO =6.98%]");
writeln(" 4= NO2 mini=400 ppm maxi=1250 ppm [NO2=4.25%]");
repeat
ww:=readkey;writeln(ww); val(ww,bw,sz);
if ((bw)>4)or((bw)<1)then writeln("Répondez par 1,2,3 ou 4 !!!");
until ((bw)=1)or((bw)=2)or((bw)=3)or((bw)=4)or((bw)=27);

writeln(" Concentration maxi souhaitée (en ppm)?");
readln(cz);
end;
until ((vm)<=255)and((vm)>=80); { Fourchette obligatoire. }
writeln(" O.K. le débitmètre travaillera sur une plage correcte!");
delay(2000);
WriteLn("... Patience une purge de 6NL/h se fait actuellement ! 50s ...");
writeln("... Possibilité d'annuler le programme avec -> ESC. ...");
t2:=seconde;
repeat
t3:=seconde;
if keypressed then begin
hh:=readkey; if (hh)=#27 then
begin
for i:=0 to 7 do commande(i,0){ init. des sorties log. carte CNA }
for i:=0 to 7 do cna(0,i); { init. des débitmètres...carte CNA }
send (k705,'O000'+X,status); { make a reset on I/O du 705 }
send (k705,'RX',status); { make a reset on multiplexeur }
halt;
end;
end;
until((t3-t2)>80);
cna(v,0); cna(0,1); { Purge temporisée.}
zu:=(ln(vm)-2.48)/4;
end;
end;
if (vm<100) then begin
writeln(" Attention ! Ecart faible entre 2 paliers...");
writeln(" Il peut-etre judicieux d'augmenter ...");
writeln(" ... le débit général de l'air à 320 NL/h (80%) ...");
delay(5000);
end;
until ((vm)<=255)and((vm)>=80); { Fourchette obligatoire. }
writeln(" O.K. le débitmètre travaillera sur une plage correcte!");
delay(2000);

repeat
clrscr;gotoxy(5,10);
writeln("NOM DU FICHIER ? Sans extension...8 Carac...");
readln(fich);

if (length(fich))>8 then writeln("8 Caract. MAX !!!: AGAIN...");
until (length(fich)) <=8;

writeln("Type(s) de gaz?");
read(gaz);

writeln(" Durée maxi de la manipe ? (en min);");writeln;
writeln("( Nota: le minimum est de 20 minutes... )");
readln(z);

p:=z*60; { Durée totale de la manipe en secondes }
dt:=round(p/250);
writeln("L'intervalle d'attente sera d'environ...dt,sec");
delay(1500);clrscr;gotoxy(5,5);
writeln(" Maintenant, les mises aux points..."); writeln;
writeln(" DILUTION à 60% [AC3] est-elle en route ??? OK = ESCape.");
repeat
(up):=readkey;
until (up)=#27;
writeln;
writeln(" ANALYSEUR CO / NOx Branché ??? );writeln;
writeln(" VERIFIEZ LE FONCTIONNEMENT DE LA POMPE URAS B "sécurité CO à 15
ppm");
writeln(" OK = ESCape.");
repeat
(up):=readkey;
until (up)=#27;writeln;

writeln(" BOUTEILLE DE GAZ OUVERTE ??? P# 0.8 bar? OK = ESCape.. ");
repeat
(up):=readkey;
until (up)=#27;
writeln(" ENFIN... T-SWITCH sur AUTO? OK = ESCape.");

repeat
(up):=readkey;
until (up)=#27;
writeln(" C'est fini... à bientôt !");delay(1500);

getdate(year,month,day,dayofweek); {DOS : date départ }
gettime(hour,min,second,sec100);
ta:=hour*60+min;
tb:=ta+z;

send (k705,'G1X',status); { Channel data sent,pas de prefixe }
assign (datafile,fich+'.XLF');
rewrite (datafile);
write(datafile,'GAZ:',gaz,#9);
writeln(datafile,day,'/',month,'/',year,' ',hour,':',min);

for k:=1 to 5 do { make x paliers avec débits différents }
begin
y:=1;

Repeat
clrscr;writeln("FICHIER en cours: ',fich+'.XLF");
writeln("Durée: environ...:z,' minute(s)");
writeln("Nous sommes le : ',day,'/',month,'/',year);
writeln("La manipe a démarré à: ',hour,' H ',min,' min");
writeln("Elle sera terminée à: ',int((tb/60):2:0,' H ',(frac(tb/60))*60:2:0,' min");
gotoxy(52,5);write("Conc. actuelle: ',cz*v/vm:4:0,' ppm");
gotoxy(2,24);write("Gaz: ',gaz);
gotoxy(52,24);write("Conc. maxi demandée: ',cz:4:0,' ppm");
gotoxy(52,2);write("Attente env. ',dt,' s");
gotoxy(52,3);write("Palier en cours: n°',k,' / 5 ');
gotoxy(52,4);write("Débitmètre N°',zz+1,' à: ',100*v/255:2:1,'% ');
gotoxy(1,7); writeln("Cycle N°',y,'/',w,' (14 Voies)");

t0:=seconde;
for u:=1 to 16 do { 14 Voies de scrutation }
begin
if ((y)>8) and ((y)<26) then f:=002';
if ((y)>25) and ((y)<34) then f:=001';
if ((y)>33) then f:=003';
if ((y)>16) and ((y)<26) then f:=006';
if ((y)>41) then f:=007';
str(u,c);
send (k705,'RX',status); { make a reset on multiplexeur }
send (k705,'B'+c+'C'+c+'O'+f+'X',status); {set and display the channel }
if ((y)=26)and((u)=1) then writeln("Attente... pour purge");
if ((y)=26)and((u)=1) then delay(15000);
send (k196,'R3F0X',status); {mesure VDC on 0-30V}
if keypressed then begin
hh:=readkey; if (hh)=#27 then
begin
for i:=0 to 7 do commande(i,0){ init. des sorties log. carte CNA }
for i:=0 to 7 do cna(0,i); { init. des débitmètres...carte CNA }
send (k705,'O000'+X,status); { make a reset on I/O du 705 }
send (k705,'RX',status); { make a reset on multiplexeur }
halt;
end;
end;
enter (Lm,80,lk196,status); {Lm=val mesure}
enter (Lc,80,lk705,status); {Lc=val canal}
Voie:=copy(Lc,3,1);
Res:=copy(Lm,5,100);
val(Res,x,e);
writeln ("Data received, Voie ',c:',',x:12,' ',d);
write (datafile,x:12,#9);
if (u)=16 then
repeat
t1:=seconde;
if keypressed then begin
hh:=readkey; if (hh)=#27 then
begin
for i:=0 to 7 do commande(i,0){ init. des sorties log. carte CNA }
for i:=0 to 7 do cna(0,i); { init. des débitmètres...carte CNA }
send (k705,'O000'+X,status); { make a reset on I/O du 705 }
send (k705,'RX',status); { make a reset on multiplexeur }
halt;
end;
end;
until ((t1-t0)>p/250);

end;

writeln(datafile);
writeln;
y:=y+1;

Until (y)=51;
v:=round(exp(2.48+bb*zu)); { Pas des paliers (log) }
bb:=bb+1;
if v>255 then v:=255;
cna(v,zz); { Nlle Commande sur RDM zz }
f:=000'; { Init. des électrovannes Keithley }

end; { Fin des 5 paliers... }
for i:=0 to 7 do cna(0,i); { init. des débitmètres...carte CNA }
for i:=0 to 7 do commande(i,0){ init. des sorties log. carte CNA }
cna(180,3); { 3.6V (70%) sur RDM N°4 carte CNA }
getdate(year,month,day,dayofweek); { Prise de l'heure }
gettime(hour,min,second,sec100);

write(datafile,'GAZ:',gaz,#9); { Fermeture du fichier }
writeln(datafile,day,'/',month,'/',year,' ',hour,':',min);
close (datafile);

send (k705,'RX',status); { make a reset on Channel du 705 }
send (k705,'O000'+X,status); { make a reset on I/O du 705 }
END.

```

ANNEXE 4 : Exemple de traitement de fichier et commentaires

Fem	Al2-O3	T mV(k)	T out uCOR	Brooks-149	Brooks-089	Brooks-091	Brooks-154	ASM N°1	ASM N°2	AC3	NOx	URAS - C	CJRAS - CO	JRAS - CH	SETARAM
		[0 - 1000°C]		CO- N°1	CO- N°2	NO / NO2	Sample(L/h)	Di lution N°1	Dilution N°2	Ech.10ppm		Ech.2000ppm	Ech.2000ppm		0 - 50 L/h
		[0 - 10V]		1.06 NL/h	4.86 NL/h	4.85 NL/h	1.29 NL/h	400 NL/h	300 NL/h	[0 - 1V]					[0 - 25 mV]
Moyenne		2.04E-02	1.11E-01				5.89E-03	2.01E+00	1.51E+00						3.18E-02
Ecart-type		4.17E-05	9.83E-04				3.74E-04	1.51E-04	1.31E-04						5.25E-03
Ecart-type Re		0.20%	0.89%				6.35%	0.01%	0.01%						16.52%

C[Bouteille]=
 70100
 69800 2.12E-02 T (échant.) °C 522
 42500 522 T(uCOR) °C 55
 Ecart (°C) = 467

GAZ: co air
 Date départ: 19/7/95 10:56
 Date arrivée: 19/7/95 12:28
 Durée (min) : 92

Fact. Dilut.= 59812

[CO] #1	Ec. min F.e.m	Ec. max F.e.m.
1	0	0
28	31	33
83	43	46
139	47	49
194	49	49
247	49	49

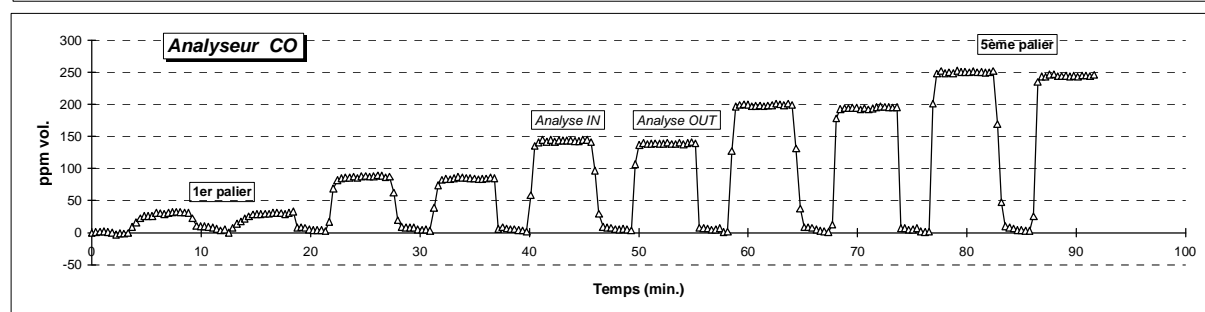
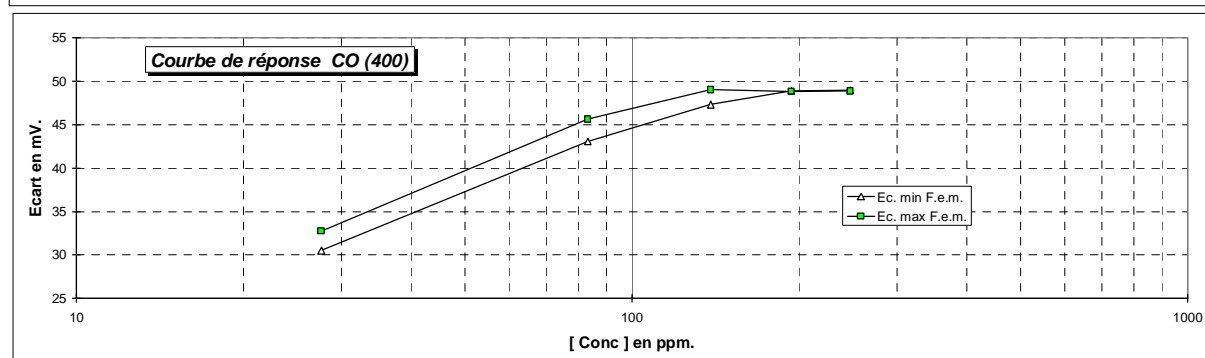
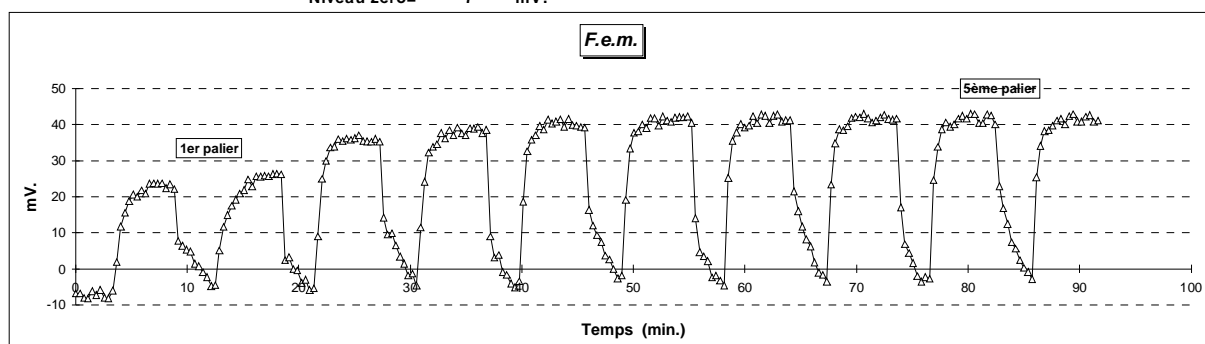
	[CO]** théor [400 ppm]	[CO] Lue
Palier #1 in	27	29
out	27	28
Palier #2 in	81	87
out	81	85
Palier #3 in	136	143
out	136	139
Palier #4 in	191	199
out	191	195
Palier #5 in	246	250
out	246	245

D' autres courbes (débits, température, CO2 etc...) et les données brutes
 ne sont pas représentées.

Intervalle de temps entre deux points : 22 Sec.

Niveau zéro= -7 mV.

GAZ: co air
 Temp.= 522 °C



La première ligne de l'exemple précédent, située sous 250 lignes de chiffres (non représentées ...) reprend tous les noms des paramètres détaillés de la figure 9.

Nous observons, sur le dernier graphe, les cinq niveaux de concentration. Chaque niveau est injecté en deux séquences entrecoupées par des paliers d'air propre, sauf pour la toute dernière séquence.

L'analyse des gaz est alors commutée, alternativement, d'amont en aval du four. Nous en déduisons les quantités de gaz transformées dues à l'appareillage et pouvons suivre sur d'autres diagrammes -non représentés- l'évolution d'autres compositions gazeuses, la variation du débit mesuré en sortie de four, la température, ...

Le signal électrique de l'élément en test, similaire à celui de l'analyseur en général, est traité de façon à calculer la moyenne des derniers points situés en fin de plateau et ceux des fins de paliers d'air zéro. Les différences sont reportées en fonction du logarithme de la concentration. Un écart est observé sur l'exemple à cause d'un palier trop bref en air zéro.

La concentration théorique, calculée avec les signaux provenant des débitmètres, est comparée à celle indiquée par l'analyseur. Les deux valeurs doivent être sensiblement égales.

Dans le cas des oxydes d'azote, le facteur de dilution (≈ 200) est calculé automatiquement grâce au signal du débitmètre massique qui fonctionne en légère surpression et assure une régulation avant la dilution finale de l'échantillon gazeux nécessaire à notre analyseur d'environnement utilisé généralement sur la gamme 10 ppm, exceptionnellement 1 ppm.

ANNEXE 5 : Domaines d'utilisations des voltmètres-ampèremètres utilisés avec les éléments sensibles

Nous avons remarqué au Chapitre II, § 3.1., deux domaines très distincts, concernant le « niveau » de la ddp sous air zéro avec des éléments sensibles soumis à différentes températures :

- 1 **Domaine 300-550°C** environ où le signal, loin du zéro électrique, *dérive*.
- 2 **Domaine 600-750°C** environ où le signal est proche du zéro électrique et *ne dérive pas*.

Une mesure de tension électrique ne doit pas perturber le milieu à tester et les voltmètres sont fabriqués [8] de façon à offrir une impédance élevée : 50 M Ω pour un enregistreur, 1 ou 10 G Ω pour nos voltmètres multiplexés et 10¹⁴ Ω avec un ancien modèle d'électromètre ! Si le milieu sous test offre une impédance de 100 à 1000 fois plus faible, le courant de fuite traverse ce milieu de façon permanente, s'il est purement ohmique, et la tension relevée est nulle. Il n'en est plus de même si l'impédance du voltmètre n'est plus négligeable. Le courant de fuite « polarise » le milieu -supposé passif- et la tension relevée tend vers une valeur utilisée par l'électronique du voltmètre : c'est également l'effet observé sur un voltmètre non connecté ... Le domaine ★ correspondrait donc à une mauvaise adaptation du voltmètre.

Lorsque l'on passe en mode « courant », nous utilisons le même voltmètre associé à une résistance « shunt » dont la valeur croît pour mesurer les faibles courants tout en respectant la règle énoncée plus haut (facteur 100 à 1000).

L'électromètre présente l'avantage considérable, dans notre cas, d'offrir en mode courant, une résistance « shunt » très supérieure à l'impédance d'un très bon voltmètre (10¹¹ Ω) qui autorise le retour de son courant de fuite, sans perturber notre milieu. C'est ainsi que l'on a pu observer, au Chapitre V, § 3.1., le retour du signal à zéro après chaque injection.

Nous avons observé la disparition *progressive* de cette faculté de ce retour à zéro, en mode courant, jusqu'à 600°C.

A cette température et au-delà, nous observons la même valeur, quelque soit le mode utilisé : tension ou courant. Nous pouvons en conclure que le courant d'entrée n'assure plus son rôle et se trouve, à l'équilibre, « contrecarré » par un courant égal et inverse rendant la résistance « shunt » inopérante. L'affichage, quelque soit le mode -tension ou courant- indique une *tension*.

Le câble utilisé ayant une capacité moyenne (Chapitre V, § 3.2.) de 45 pF en parallèle sur les 20 pF de l'entrée du voltmètre, le temps de réponse attendu pour les essais du Chapitre V, § 3.1., serait donc d'environ 0,7 RC, soit : $\tau \approx 0,7 \cdot 10^{11} \cdot 65 \cdot 10^{-12} \approx 5 \text{ s}$.

Nous observons en fait un temps de 25 s qui s'apparente davantage au comportement du châssis vis-à-vis de la terre dont la capacité est donnée pour 500 pF, soit un temps de réponse : $\tau \approx 0,7 \cdot 10^{11} \cdot 500 \cdot 10^{-12} \approx 35 \text{ s}$.

Il est vrai qu'un bilan avec des charges électrostatiques ne peut se faire que par rapport à la neutralité d'un châssis -relié à la terre- qui élimine les courants parasites. Nous ne vérifions pas systématiquement *ce courant continu* « shunté » par la résistance de l'isolement ($10^9 \Omega$ pour l'électromètre) couplée à une capacité généralement plus forte que celle de l'entrée (500 pF pour 20 pF). Le circuit général de mesure, borne (-) et borne (+), ne tient pas compte de ce courant de fuite, et la mesure peut -dans certains cas- en être affectée. Meunier [10] a pu rencontrer ce problème lors des mesures de conductivité électrique avec l'oxyde de nickel. Dans ce cas, la conductivité des oxydes métalliques conducteurs tels que NiO ou SnO₂, dont les électrodes sont en contact avec des gaz contenant de l'oxygène, ne serait pas le paramètre physique réellement atteint par l'appareil de mesure.

ANNEXE 6 : Problèmes du seuil de détection avec les réactions physico-chimiques

Au cours de nos essais sur les matériaux or et platine présentés sous forme de fils ou de plaques, nous avons bien mis en évidence le fait qu'il fallait une quantité **minimale** de monoxyde de carbone pour faire apparaître une **variation** de la tension mesurée sous air propre.

Cela corroborerait le fait qu'au repos le courant est **nul** et que, pour **déceler** une variation notable de potentiel, une énergie minimale est demandée au système. Elle ne peut qu'être prélevée, dans notre cas, que sur les réactions physico-chimiques de surface.

Ce phénomène ressemble, en apparence, au défaut appelé « blowby » des détecteurs à ionisation de flamme [9]. Il ne peut pas être éliminé mais seulement atténué par l'emploi d'un électromètre sensible associé à une faible capacité.

Nous avons pu noter par exemple, figure 49 ci-après, qu'il fallait plus de 1000 ppm de CO pour faire apparaître une variation appréciable du signal électrique dans le cas d'une plaque de platine située à l'intérieur d'un tube inox chauffé à 500°C, alors que, simultanément, un fil d'or de 3,4 cm² développe un signal pour des teneurs bien plus faibles.

Ces potentiels ne se développent vraiment que si un courant non négligeable commence à circuler dans notre appareillage électrique causé par la différence des densités de charges établies sur les surfaces de nos matériaux. Ce courant diminue et s'annule dès qu'un potentiel d'équilibre est atteint, et ce, bien que les densités de charges, dues aux réactions physico-chimiques demeurent.

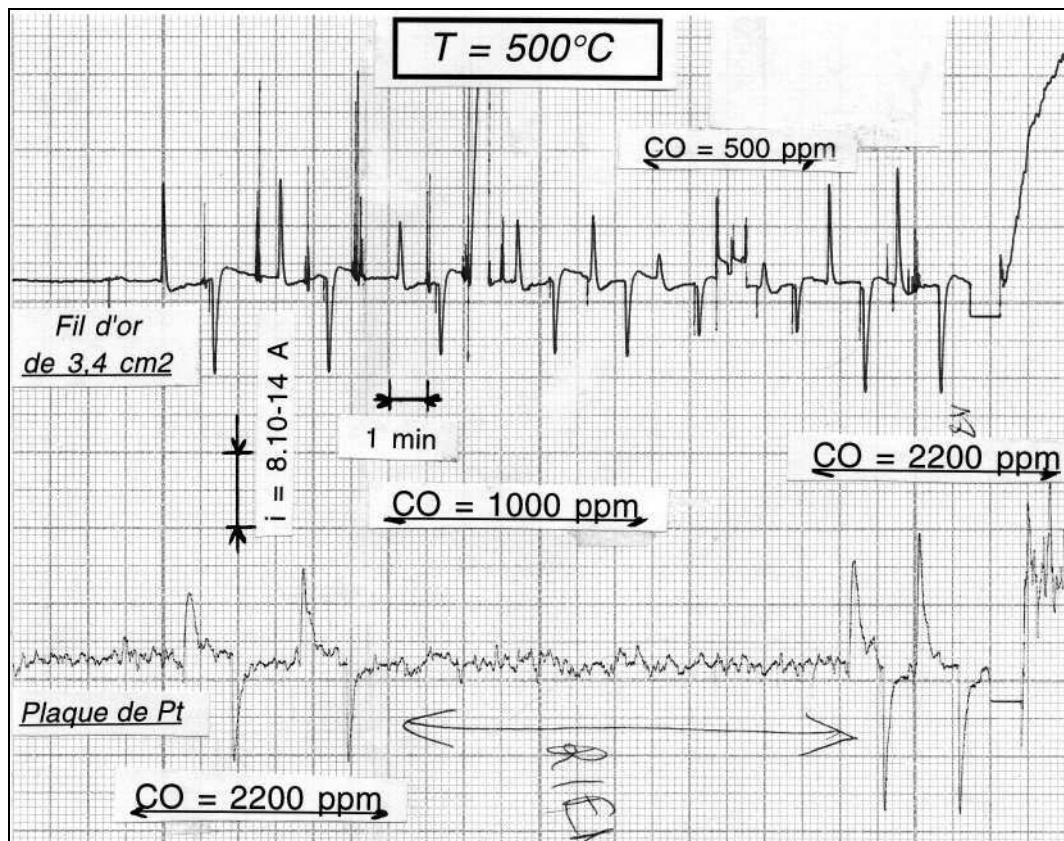


Figure 49 : exemple de différences de seuils de détection de deux systèmes exposés simultanément à un même gaz.

ANNEXE 7 : Contribution de deux signaux électriques à la déformation d'une réponse de « capteur »

Nous avons souvent observé, au cours de nos essais, une légère diminution de l'amplitude du signal -généralement associée à une « déformation »- lorsqu'un capteur se trouve en présence de quantités croissantes de gaz à analyser. En reliant le fait qu'une quantité *minimale* de gaz -autre que l'oxygène- est requise pour produire un courant (Annexe 6), quelque soit le métal utilisé, nous avons appliqué ce principe au capteur dit à « alumine bêta ». En effet, la neutralité, que nous attribuons à l'or, peut être mise en défaut pour des concentrations importantes de gaz et laisser place au même processus chimique qui s'exerce également sur l'autre métal, le platine. Etant donné que le signal électrique global, accessible, représente la *différence* de deux signaux absolus liés aux processus physico-chimiques dont l'un est généralement prépondérant, nous avons pensé que chaque métal contribuait :

- à produire un courant d'une amplitude donnée (notion de quantité),
- à établir, avec ce courant, une tension électrique absolue dépendant de la capacité à charger (ou à décharger) (notion de temps).

Ces hypothèses étant admises, nous appliquons la formule classique relative à la charge d'un condensateur à courant constant, à partir d'une *source de tension* E_0 au travers d'une résistance ohmique pure R . Si C est la valeur de la capacité, la tension s'établit, en fonction du temps t , selon la loi :

$$E = E_0 \left(1 - \exp \frac{-t}{RC} \right) \quad RC \text{ étant la constante de temps.}$$

La même formule, appliquée à chaque électrode d'un « capteur », définit en fait, son aptitude à fournir un courant d'amplitude liée au phénomène physico-chimique et à le dissiper dans un milieu physique constitué de résistances et de capacités.

Nous représentons, figure 50, deux exemples de telles courbes dont la différence est calculée pour s'adapter à un cas d'expérience observé sur l'échantillon N33, à 620°C, avec

750 ppm de CO. Dans ce cas, le rapport des amplitudes est d'environ 5 et celui des constantes de temps 25.

Nous noterons la « réversibilité » du phénomène lors du passage sous air propre faisant penser à l'étude des *courants* du Chapitre V, § 3.1.

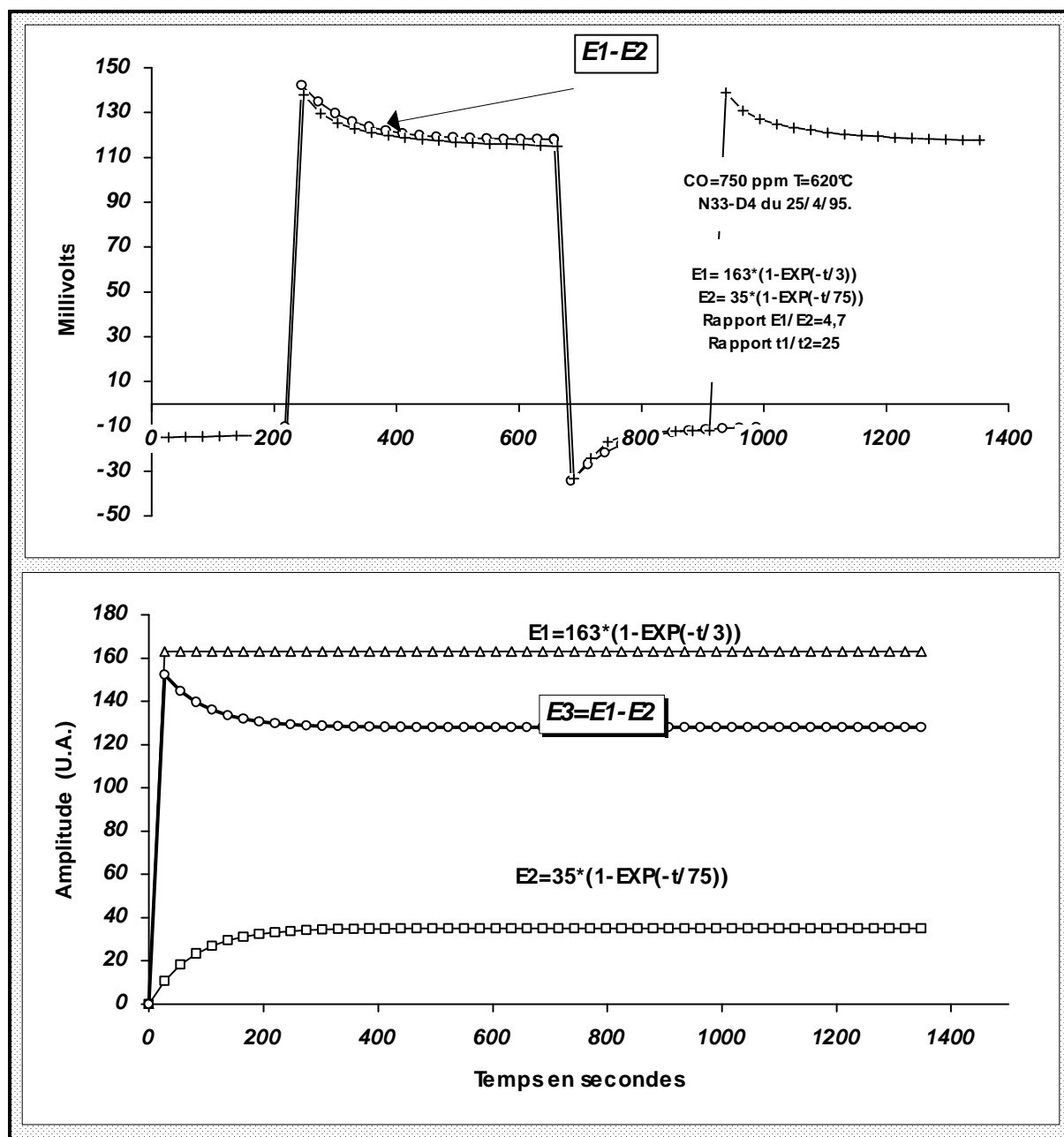


Figure 50 : effets conjugués de deux signaux d'amplitudes et de constantes de temps différents. Comparaison avec un cas réel de capteur.

ANNEXE 8 : Stabilité des gaz en fonction de la température et de l'équipement utilisé

Gaz : CO

(TUBE DE QUARTZ SEUL)

ppm CO lus (Entrée)

% rel. CO -> CO2 (Sortie)

Débit (L-h-1)

T(°C) lu

	110	230	470	950	2000
200 °C					
300 °C					
400 °C					
500 °C					
600 °C					
700 °C	120	236	468	945	1945

	110	230	470	950	2000
350					
420					
510					
610					
31	23.3	31.4	43.6	52.0	60.9
725					

Gaz : CO

(Porte-échantillon N°1 : INOX)

ppm CO lus (Entrée)

% rel. CO -> CO2 (Sortie)

(ppm CO théor.)

Débit (L-h-1)

T(°C) lu

	110	230	470	950	2000		110	230	470	950	2000
200 °C											
300 °C											
400 °C				955	1930	32				1.3	1.3
500 °C	111	227	458	950	1950	400	4.0	2.2	2.4	2.0	2.0
600 °C	113	227	455	955	1950	515	7.8	7.5	6.5	4.8	3.0
700 °C	116	232	458	945	1945	610	54.0	60.0	68.7	75.5	81.9

32

400

32

515

32

610

32

710

Gaz : CO

(Porte-échantillons N°2 : Alumine)

ppm CO lus (Entrée)

% rel. CO -> CO2 (Sortie)

(ppm CO théor.)

1102304709502000

200 °C

300 °C

400 °C

500 °C

945

1945

600 °C

936

1927

700 °C

117*

233*

465*

950*

1955*

Débit (L-h-1)

T(°C) lu

1102304709502000

28

1.6

1.0

510

< 2%

< 2%

< 2%

2.0

2.4

610

17.9*

19.3*

20.1*

22.8*

28.1*

28

700 ?

* moyenne de 2 séries

* moyenne de 2 séries

Gaz : NO
(TUBE DE QUARTZ SEUL)

% rel. NO ₂ (Entrée)						% rel. NO ₂ (Sortie)					
(ppm NO _x théor.)						Débit (L-h-1)					
	80	180	400	900	2000	T(°C) lu	80	180	400	900	2000
200 °C	#45	8.7	1.7	7.9	16.8	27	30.0	9.2	7.5	13.7	25.6
300 °C	?	<2	3.0	7.0	16.2	27	18.0	6.0	5.2	12.0	26.6
400 °C	15.0	<2	<2	7.5	17.8	350	15.0	<2	3.0	11.7	25.0
500 °C	727	3.8	2.9	6.8	19.0	420	16.0	#2	5.7	10.8	27.0
600 °C	736	4.0	3.3	7.0	18.1	510	14.0	4.0	3.8	9.5	23.7
700 °C	14.0	4.3	3.8	10.8	20.8	610	15.0	6.4	5.6	13.1	26.1
						725					

Gaz : NO
(Porte-échantillon N°1 : INOX)

% rel. NO ₂ (Entrée)						% rel. NO ₂ (Sortie)					
(ppm NO _x théor.)						Débit (L-h-1)					
	80	180	400	900	2000	T(°C) lu	80	180	400	900	2000
200 °C											
300 °C	25.0	5.0	4.3	8.1	20.3	26	20.0	4.0	4.3	14.0	26.2
400 °C	12.0	4.0	2.0	8.3	20.6	345	14.0	4.0	4.8	14.3	26.6
500 °C	9.0	<2	<2	8.7	19.6	425	9.0	4.4	7.4	12.5	26.1
600 °C	7.5	4.6	< 2%	8.5	18.7	525	7.5	9.2	8.7	11.0	23.1
700 °C	#25	4.2	#2	9.4	21.3	615	<2	6.7	6.3	12.9	24.2
						715					

Gaz : NO
(Porte-échantillons N°2 : Alumine)

% rel. NO ₂ (Entrée)						% rel. NO ₂ (Sortie)					
(ppm NO _x théor.)						Débit (L-h-1)					
	80	180	400	900	2000	T(°C) lu	80	180	400	900	2000
200 °C											
300 °C											
400 °C											
500 °C	11.4	3.9	<2	4.3	19.2	23	13.6	6.5	4.5	11.7	23.5
600 °C	9.0	<2	<2	4.6	18.1	510	9.0	<2	2.3	11.6	22.8
700 °C	11.0	4.0	<2	9.1	18.1	610	8.0	4.0	7.7	10.6	23.1
						720					

Gaz : NO2**(TUBE DE QUARTZ SEUL)**

ppm NOx lus (Entrée)						% rel. NO2 -> NO (Sortie)					
(ppm NOx théor.)											
	25	60	160	420	1000		25	60	160	420	1000
200 °C											
300 °C											
400 °C											
500 °C											
600 °C				355	900					9.9	11.0
700 °C			157	400	920		37.0	38.0	34.0	32.8	32.8

Débit (L-h-1)
T(°C) lu

350

420

510

26

610

26

725

Gaz : NO2**(Porte-échantillon N°1 : INOX)**

ppm NOx lus (Entrée)						% rel. NO2 -> NO (Sortie)					
(ppm NOx théor.)											
	25	60	160	420	1000		25	60	160	420	1000
200 °C											
300 °C											
400 °C											
500 °C	25	60	150	385	930						
600 °C	26	59	155	410	945		20.0	20.0	20.0	15.6	12.9
700 °C	16	40	130	370	900		57.7	57.6	56.7	45.1	41.3

Débit (L-h-1)
T(°C) lu

27

410

28

525

28

615

28

730

Gaz : NO2**(Porte-échantillons N°2 : Alumine)**

ppm NOx lus (Entrée)						% rel. NO2 -> NO (Sortie)					
(ppm NOx théor.)											
	25	60	160	420	1000		25	60	160	420	1000
200 °C											
300 °C											
400 °C											
500 °C	30	65	150	400	950		13.5	10.6	8.6	6.1	5.2
600 °C	28	66	160	400	970		37.0	30.3	27.8	24.5	20.6
700 °C	26	62	153	395	950		84.6	82.3	77.1	68.3	57.4

Débit (L-h-1)
T(°C) lu

24

510

23

610

23

725

ANNEXE 9 : Dérive apportée par l'appareillage électrique

Nous relatons ici le premier problème technique que l'on a rencontré lors des toutes premières utilisations du banc d'évaluation (figure 51).

Notre échantillon N33, connecté directement sur le voltmètre digital KEITHLEY 196 (gamme 0-30 V, impédance 11 M Ω) présente des signaux répétitifs et bien symétriques sous CO, à 450°C. Nous décidons alors de connecter en parallèle un enregistreur classique à déroulement de papier d'impédance 60 M Ω . Nous notons alors sur 10 minutes environ « l'effondrement du signal ». Cela est bien dû à l'enregistreur, nous le vérifions sur le troisième tableau de la figure en déconnectant l'enregistreur pendant un essai.

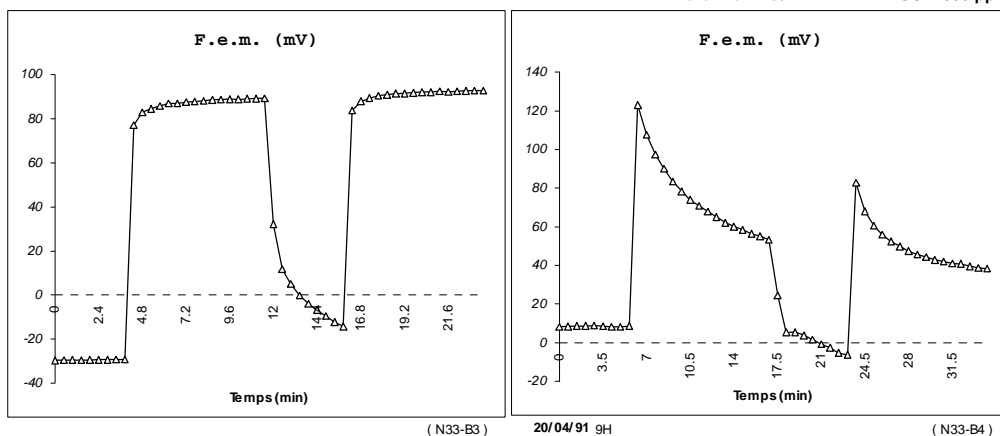
Les essais suivants exécutés avec le même voltmètre digital (gamme 0-2 V, impédance 1 G Ω), présentent des signaux « carrés » pour les fronts montants mais se dégradent à nouveau par l'emploi d'un enregistreur : cas du dernier tableau.

Nous pouvons remarquer dans ce cas, que le voltmètre digital présente une impédance d'entrée très supérieure à celle de l'enregistreur. L'effet capacitif résultant peut être alors plus important que l'effet résistif dans la perturbation ainsi créée.

Un autre problème provoqué par la valeur de l'isolement, tant en résistance ohmique pure que capacitive, du châssis par rapport à la terre, est également à considérer dans ces perturbations (Annexe 5).

INFLUENCE DE L'IMPEDANCE MISE EN PARALLELE

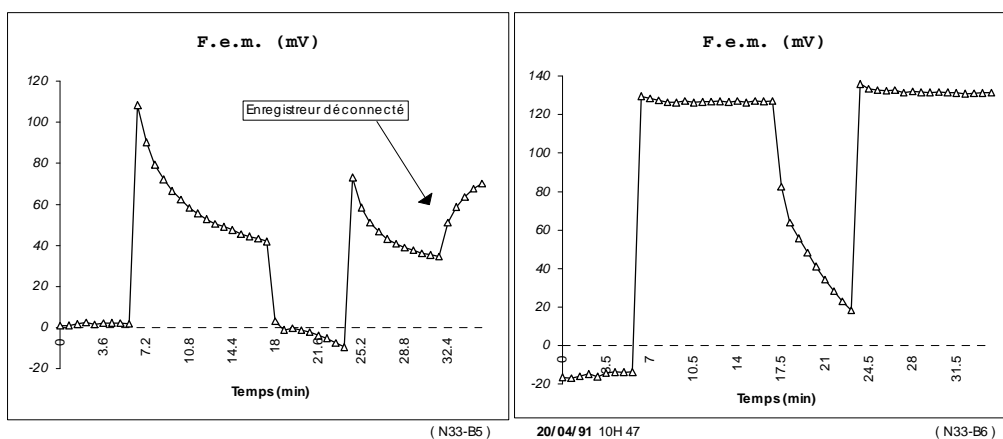
T = 450 °C
CO = 500 ppm



19/04/91 16 H

L'essai est représentatif et invariant

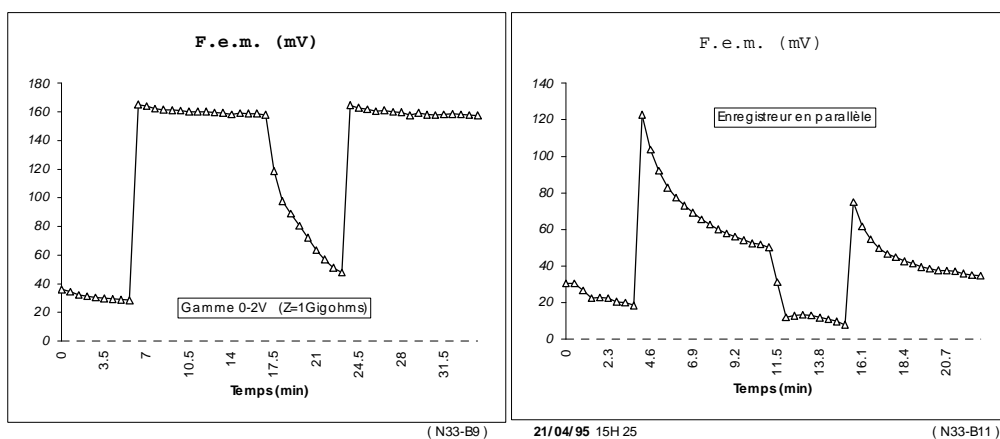
Est-ce le Séfram mis en parallèle ?



20/04/91 9H 50

Une partie de l'essai se fait sans le Séfram...

Essai complet sans le Séfram



21/04/95 13H 24

Calibre Keithley = 0-2 V / (1 Gigohms)

Idem avec le Séfram en parallèle...

Figure 51 : influence des impédances sur la mesure.

ANNEXE 10 : Relation entre la tension électrique et l'oxygène

Nous avons remarqué (Chapitre VI, § 3.) la similitude entre la sonde à alumine bêta et la sonde à oxygène lors de l'oxydation du CO pour quatre valeurs de pression partielle d'oxygène libre. Il existe un point remarquable pour chaque essai effectué : c'est le point obtenu à l'intersection de la courbe représentant l'oxygène équivalent avec la *valeur* de l'oxygène de référence. Ce point détermine une valeur de CO théorique pour laquelle la tension électrique est *nulle* et *indépendante* du nombre d'électrons échangés. Nous obtenons ainsi quatre valeurs différentes qui, reliées, constituent une courbe dont la pente moyenne, calculée sur les quatre points, est de 0,74 (voir la courbe sur la figure 52 suivante). Cette pente, un peu plus forte (0,89) entre 20 et 52 % d'oxygène est donc assez voisine de la bissectrice. Le décalage avec la courbe « unité » décrivant la réaction chimique idéale présenterait ainsi un facteur d'environ 1/25000. Ce facteur semble bien correspondre à la conjugaison de deux phénomènes physico-chimiques qui nous intéressent ici :

- le phénomène d'adsorption moléculaire lié au taux d'oxydation du CO à 500°C (quelques pour-cent à 500°C, Annexe 8),
- le phénomène de conduction électrique résultant de l'oxydation dont on sait que peu d'électrons (moins d'un pour-cent) parviennent à franchir la « charge d'espace » [3].

Le produit de ces deux « rendements », de l'ordre de 1/10000, pourrait donc correspondre à celui observé sur la figure 52 ci-après.

Nous noterons que la courbe ainsi obtenue correspond à un seuil minimal théorique à partir duquel il y a une « récupération » possible des électrons. Elle correspond à un phénomène physique bien précis et son coefficient de corrélation 0,9979 est significatif.

Nous avons calculé chacun des quatre points de la « courbe des origines » par l'extrapolation des droites de régression, établies pour les trois premiers points, jusqu'aux références des essais correspondants (tableau 6).

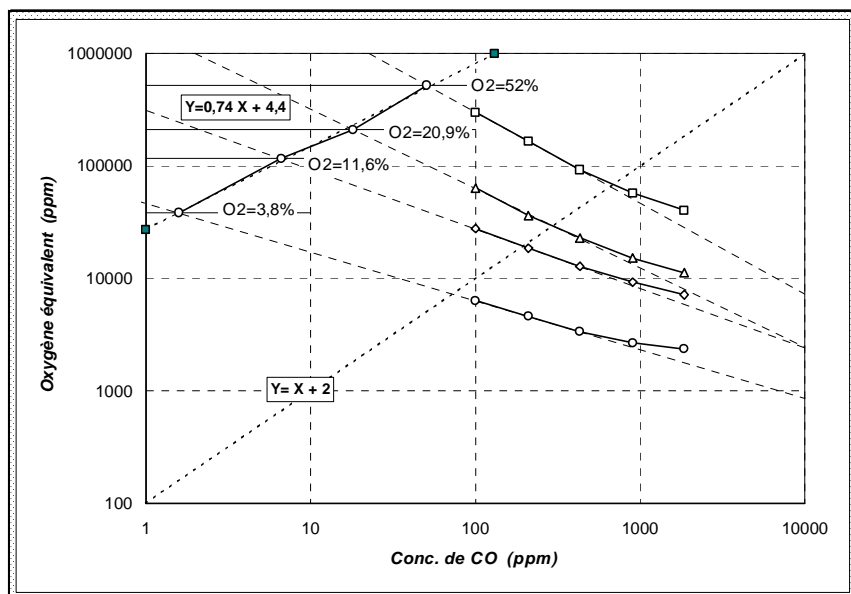


Figure 52 : détermination de la droite des origines de potentiel pour quatre dilutions (échantillon X, à 600°C).

Nous observons en fait l'apparition d'un signal électrique avant ce seuil et pouvons penser, qu'à faible dilution, « l'efficacité » de la catalyse est augmentée, reculant d'autant les seuils calculés avec les parties linéaires des quatre courbes.

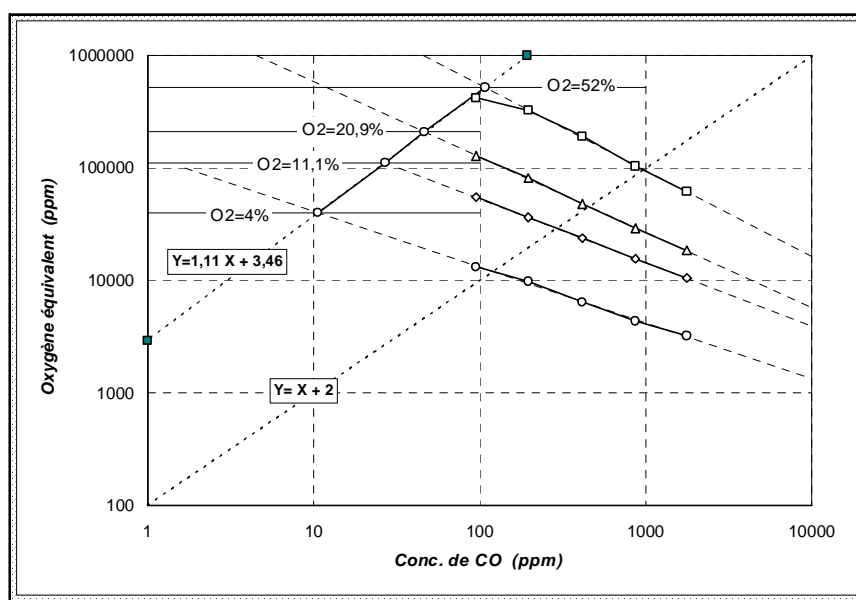


Figure 53 : détermination de la droite des origines de potentiel pour quatre dilutions (échantillon X, à 650°C).

Nous avons reproduit, figure 53, les résultats appliqués à une deuxième série d'essais effectués sur le même échantillon X porté à 650°C. Le coefficient de corrélation de la droite ainsi obtenue atteint, cette fois, 0,9999. La pente, par contre, est supérieure à l'unité : 1,11. Nous notons, qu'à cette température le décalage avec la bissectrice est plus faible : environ 1/4000^{ème}. Ainsi, le taux d'oxydation du CO serait multiplié par un facteur compris entre 6 et 7 lorsque la température varie de 600 à 650°C, toutes choses étant égales par ailleurs.

Nous indiquons, dans les deux tableaux 6 et 7 suivants, toutes les valeurs correspondantes utilisées pour les deux séries d'essais.

Echantillon: X Date: 18/6/96		T=600°C (S=37,61mV)		
CO	O2=52% (N2= Q.S.)	O2=20,9% (N2= Q.S.)	O2=11,6% (N2= Q.S.)	O2=3,8% (N2= Q.S.)
(ppm)	mV	mV	mV	mV
100	20.8	44.7	54.0	67.7
210	43.0	66.1	69.0	79.8
430	65.1	83.3	83.0	91.5
900	83.0	98.7	95.1	100.3
1850	96.4	110.0	104.8	104.7
Régression linéaire (3points)	Y=-0,8088*X + 7,095 (r=0,9997)	Y=-0,7049*X + 6,208 (r=0,9986)	Y=-0,5293*X + 5,499 (r=0,9996)	Y=-0,434*X + 4,670 (r=0,9999)
Régression linéaire (4points)	Droite des origines : Y=0,739*X + 4,434 (r=0,9979)			

Tableau 6 : valeurs des f.e.m. enregistrées sous CO, à 600°C, pour quatre dilutions de différentes compositions en oxygène.

Echantillon: X Date: 18/6/96		T=650°C (S=39,76mV)		
CO	O2=52% (N2= Q.S.)	O2=20,9% (N2= Q.S.)	O2=11,1% (N2= Q.S.)	O2=4% (N2= Q.S.)
(ppm)	mV	mV	mV	mV
95	8.5	19.5	28.0	44.0
196	18.6	37.4	44.6	56.0
414	39.9	58.8	61.5	72.9
865	64.2	78.4	78.1	88.2
1767	84.8	96.5	93.8	100.3
Régression linéaire (5points)	Y=-0,764*X + 7,269 (r=0,9996)	Y=-0,669*X + 6,436 (r=0,9998)	Y=-0,565*X + 5,856 (r=0,9999)	Y=-0,497*X + 5,111 (r=0,9988)
Régression linéaire (4points)	Droite des origines : Y=1,11*X + 3,46 (r=0,9999)			

Tableau 7 : valeurs des f.e.m. enregistrées sous CO, à 650°C, pour quatre dilutions de différentes compositions en oxygène.

ANNEXE 11 : Rappels sur les propriétés des dipôles électriques. Cas de charges isolées.

A.1. Introduction

Nous nous sommes intéressés aux phénomènes électriques car nous savons que la thermodynamique définit le travail électrique comme résultante unique d'un système gazeux -genre pile électrochimique- qui ne consomme ou ne produit des gaz [11].

Dans notre cas, si l'on ne considère que les réactions d'oxydo-réductions aux surfaces des catalyseurs, le bilan énergétique des réactions doit s'orienter obligatoirement vers cette théorie.

Les phénomènes physiques que l'on a pu isoler nous ont guidé vers l'étude du dipôle [12], comme modèle applicable à un capteur -qu'il soit sonde à oxygène ou encore à alumine bêta- qui répond parfaitement à la théorie citée plus haut.

A.2. Electricité statique. Cas particulier des dipôles

Soient deux charges égales, de signe opposé $+q$ et $-q$ disposées en A et B de milieu 0 et l la distance AB (figure 54).

On définit, en absence de champ extérieur, le moment dipolaire $p = q \cdot AB$ exprimé en coulombmètre (C.m).

A et B peuvent être les barycentres de distributions de charges positives et négatives dont la somme respective est nulle.

Soit un point M situé à l'extérieur et défini en coordonnées polaires par r et θ .

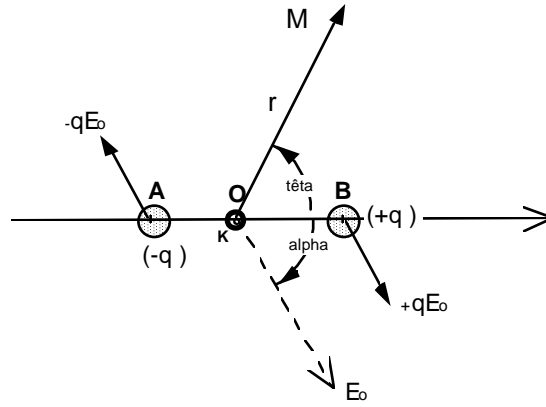


Figure 54 : schéma élémentaire du dipôle électrique.

Le potentiel créé en M s'écrit :

$$V(M) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{q}{BM} - \frac{q}{AM} \right)$$

et :

$$V(r, \theta) = \frac{ql \cos \theta}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{p \cdot u_r}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

L'énergie potentielle du dipôle seul s'exprime par la fonction :

$$\epsilon_p = \frac{1}{2} [q_A V(A) + q_B V(B)] = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 l}$$

Cette expression définit le travail nécessaire pour « constituer » le dipôle, loin de toute source ou champ électrique.

Si maintenant ce dipôle ainsi constitué est placé dans un champ électrique extérieur, la nouvelle fonction de l'énergie potentielle définie par les potentiels extérieurs s'écrit :

$$\epsilon'_p = qV_{\text{ext}}(B) - qV_{\text{ext}}(A) = q \int_A^B dV_{\text{ext}} = q \int_A^B -E_0 dl$$

où dl est le déplacement élémentaire entre A et B.

Finalement :

$$\boxed{\varepsilon_p' = -pE_0 \cos \alpha}$$

Dans notre cas, il ne peut y avoir un **déplacement physique par rotation**. Il ne peut exister que le cas des variations de potentiels imposant le déplacement élémentaire des charges.

Nous savons que ce déplacement peut affecter quelques centaines de couches dans les réseaux polycristallins [4], et créer ainsi le courant consécutif à un déséquilibre physico-chimique.

Dans ce cas, un des métaux présente une densité d'électrons de surface bien plus grande que l'autre métal dont les électrons « migrent » vers l'intérieur. Corrélativement, les équipotentiels de ces métaux prennent des valeurs symétriques et opposées dans le cas d'un champ situé à 90°.

Nous noterons que ce cas de figure correspond bien à notre capteur. Il explique de plus, deux phénomènes non décrits jusqu'à présent :

- 1 Il existe une situation *instable* lorsque le moment dipolaire p est colinéaire à E_0 et de signe opposé. Cela signifie dans notre cas, croissance ou décroissance de potentiel instable pour une situation particulière du dipôle. Ce phénomène de « battement » a été observé sur quelques essais et est parfaitement *reproductible*. Il est très rapide et correspond à une zone morte, dans un sens, comme dans l'autre, au cours de l'évolution de la f.e.m. créée par un « créneau » de gaz par exemple. Il se reproduit au même endroit soit pendant le retour à l'air zéro, soit au cours de la montée créée par un gaz.
- 2 Tous les autres cas de figures sont stables mais peuvent présenter des situations où les potentiels résultants sont déformés par l'orientation du champ électrique. Cela signifie qu'un déplacement élémentaire de charge sur une des faces du

capteur n'a pas le même bilan énergétique que celui, identique, effectué sur l'autre face.

Ces deux phénomènes -battement et déformation- ont été observés à maintes reprises au cours de nos essais, sans savoir exactement les interpréter.

Nous pouvons en conclure que cette fonction ε_p' est une bonne représentation de l'énergie électrique découlant de la théorie thermodynamique appliquée à des réactions d'oxydo-réduction. L'énergie correspondante provient alors, selon le sens des réactions, soit du générateur de tension -voltmètre actif qui charge une capacité-, soit du même voltmètre devenu passif dont la capacité d'entrée se décharge. L'équilibre physico-chimique est atteint lorsque des **forces** sont en équilibre de la même manière qu'une pression (hauteur d'une colonne d'eau) stoppe le processus de la migration sélective de la saccharose à travers une paroi semi-perméable [13].

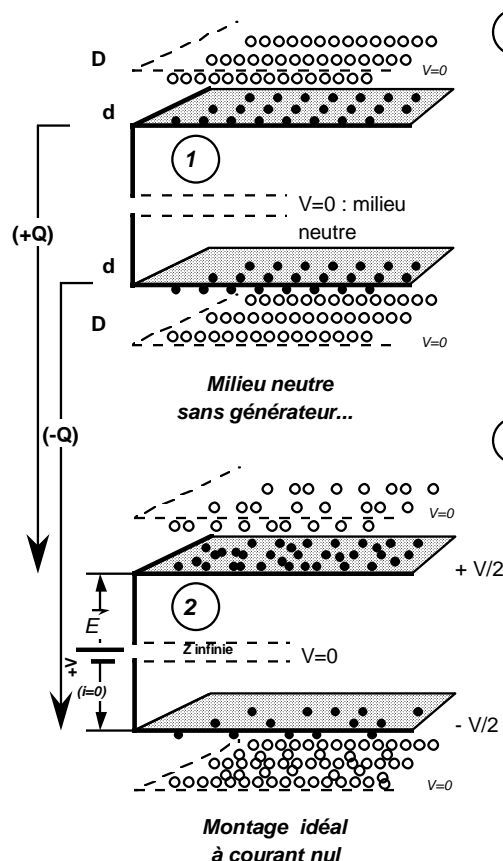
L'exemple du dipôle a déjà été pris dans une application thermodynamique [14] pour quantifier le bruit électrique ou bruit « Johnson » d'une résistance. L'auteur considère deux températures différentes pour la résistance et le dipôle et propose ensuite quelques solutions à appliquer pour le blindage des expériences. Plus récemment encore, deux chercheurs américains [18] nous démontrent comment deux anciens principes tels que la sonde de Kelvin et la loi de Nernst peuvent s'associer pour décrire le fonctionnement de leur capteur.

Nous schématiserons ainsi (figure 55) les phénomènes mis en jeu.

Nous savons [4] que le temps de séjour d'une molécule sur une surface est lié à sa chaleur d'adsorption par la relation :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{ads}}}{RT}\right)$$

avec $\tau_0 \approx 10^{-12}$ s.



- 1 $D =$ nombre de molécules O_2 libre/ cm^2
 $d =$ nombre d'atomes ionisés O_2^- / cm^2
 $d/D = K_1 \rightleftharpoons$ (constante d'équilibre)
 D est lié à la concentration en O_2 par $D = k \cdot C(O_2)$.
 ($k =$ facteur de dilution)
 Par unité de temps, N molécules O_2 effectuent ces dissociations et $2N$ atomes ionisés O_2^- se réarrangent en O_2 libre .
 $N =$ Fonction (Température, nature du métal, concentration).

Rq : Le nombre d'électrons échangés par unité de temps et de surface est , à métal identique , égal sur chaque face..

- 2 Si $+V$ est appliqué à **courant nul imposé** , les densités d'atomes ionisés aux surfaces changent.
Raisons : les masses de matière qui s'échangent passent d'un potentiel nul à $+V/2$ ou $-V/2$. L'échange des électrons exigent un travail supplémentaire dans un cas ou bien se trouve facilité dans l'autre . Localement, il n'y a pas de circulation préférentielle d'électrons (le montage l'interdit).

Rq : - La densité des atomes ionisés n'est plus la même sur chaque face .
 Le travail d'extraction des électrons est différent de part et d'autre à cause des potentiels imposés.
 L'effet produit est équivalent à une augmentation de l'oxygène libre sur une face et à une diminution sur l'autre.
 Cela peut s'expliquer physiquement par le nombre de collisions efficaces et/ou des temps de relaxation de l'espèce absorbée qui varient d'un état à un autre.

- Aucune information ne peut être soustrée du système.

- 3 Application d' une tension variable avec circulation possible d'un courant faible : **cas d'un voltmètre** .
 L'équilibre électrique est modifié par l'application du champ électrique local dû au voltmètre.
 Le déplacement de l'équilibre physico-chimique (Le Chatelier) fait en sorte de s'opposer à ce champ. Les ressources du système sont utilisées dans ce sens. Les électrons de la réaction résultants de la dissociation prennent alors un mouvement d' ensemble qui crée un courant s'ajoutant algébriquement à celui du voltmètre.
 Si les ressources sont suffisantes, le courant s'annule.
 On se trouve dans le cas 2. Les potentiels s'établissent pour cet état d'équilibre ainsi que les densités d'espèces ionisées correspondantes.

Rq : La mesure a utilisé les électrons issus des états physico-chimiques.
 L'équilibre de la mesure est atteint lorsque les deux potentiels développés symétriquement s'opposent à toute nouvelle circulation de courant.

Cette ddp est équivalente au coefficient d'asymétrie des électrodes PH .

Sonde à O_2

= cas 3 avec changement d'une des compositions gazeuses en O_2 libre.
 Les potentiels s'établissent jusqu'à un équilibre obéissant, dans le cas de l'oxygène, à la loi de Nernst calculée sur 4 électrons.

Sonde à alumine

= cas 3. Les compositions gazeuses en O_2 libre sont identiques, de part et d'autre, mais une espèce minoritaire, **CO** par exemple, présente dans le mélange gazeux qui circule sur une des faces correctement polarisée, se combine avec les atomes ionisés. La densité (d) de ces ions se trouve modifiée par cette **réaction d'oxydo-réduction** . Cela revient à exprimer une nouvelle pression partielle en O_2 libre en accord avec la densité des ions de surface se recombinant en O_2 libre.
 Une nouvelle constante d'équilibre $K_2 \rightleftharpoons$ est alors à considérer entre **CO** et l'ion O_2^- .

Figure 55 : représentation schématique des phénomènes de surface.

Cet auteur rapporte une chaleur d'adsorption voisine de 40 kJ pour le CO vis-à-vis de l'or polycristallin et d'environ 200 kJ vis-à-vis du platine également polycristallin. La probabilité de rencontre, de par les temps de séjour des molécules, est donc bien plus importante sur le platine que sur l'or entre le CO et O₂ dont la chaleur d'adsorption, pour le platine est donnée pour 287 kJ par mole.

L'or apparaîtrait, de ce fait, bien plus neutre vis-à-vis de la réaction chimique de surface et aurait un comportement plus « noble » que le platine [15] mais peut présenter un facteur de sensibilité « électrique » plus important (voir Annexe 13).

ANNEXE 12 : Problèmes posés par d'autres types de détecteurs

Les difficultés que nous avons rencontrées au cours de notre travail nous ont fait penser aux problèmes que l'on rencontre, de nos jours encore, avec deux types de détecteurs dont le fonctionnement n'est pas totalement clarifié.

Le premier système auquel nous pensons est celui des deux sondes utilisées en pHmétrie. Elles sont associées à un électromètre et l'une des électrodes, isolée par du verre « spécial », contient une solution de référence. Cette électrode, appelée « électrode de mesure » [16] [17], servirait, selon nous, à établir le champ électrique avec la deuxième électrode et le fonctionnement, dû aux échanges d'électrons, s'expliquerait comme on a tenté de l'exposer. Dans ce cas, il semblerait qu'il y ait confusion entre électrode de référence et électrode de mesure.

Le deuxième système auquel nous pensons est le détecteur à ionisation de flamme employé principalement en chromatographie. Ce détecteur utilise également un électromètre connecté en mode courant qui peut présenter des problèmes (Annexe 5). Les conditions du montage appellent plusieurs remarques :

- impédance infinie de la flamme,
- fonctionnement à haute température,
- sensibilité quasi égale des détecteurs (exprimée peut-être à tort en mC.g^{-1} de produit) quelques soient les formes géométriques et quelques soient les débits de gaz utilisés,
- grande dynamique de la réponse,
- deux défauts indiqués par Nunnibhoven [9] :
 - l'effet « blowby » (Annexe 6),
 - l'effet néfaste d'une symétrie dans les électrodes.

Si cela se révélait vrai, nous voyons immédiatement l'avantage de l'or et (ou) du platine par rapport à une flamme qui brûle de l'hydrogène très dangereux.

ANNEXE 13 : Rapport des sensibilités « électriques » entre l'or et le platine vis-à-vis du taux d'oxydation du CO produit à leurs contacts

Afin de finaliser le travail entrepris sur le fonctionnement des capteurs (avec ou sans substrat), nous avons cherché à mesurer finement le taux d'oxydation du CO aux contacts des métaux utilisés : l'or et le platine.

A.1. Description du montage utilisé

Nous avons pu disposer de deux cannes d'alumine, assez longues, présentant chacune, six traversées de petit diamètre ($\approx 0,8$ mm). Nous avons introduit pour l'une, un long fil d'or (≈ 3 m) dans les six traversées et, de la même manière, du platine pour l'autre canne. Ces deux éléments, assemblés mécaniquement, ont pris place au centre du four vertical de notre banc de dilution pour être exposés à des températures allant de 300 à 700°C. Nous avons ensuite analysé alternativement, grâce à une électrovanne, les gaz sortant de l'une ou l'autre canne (figure 56).

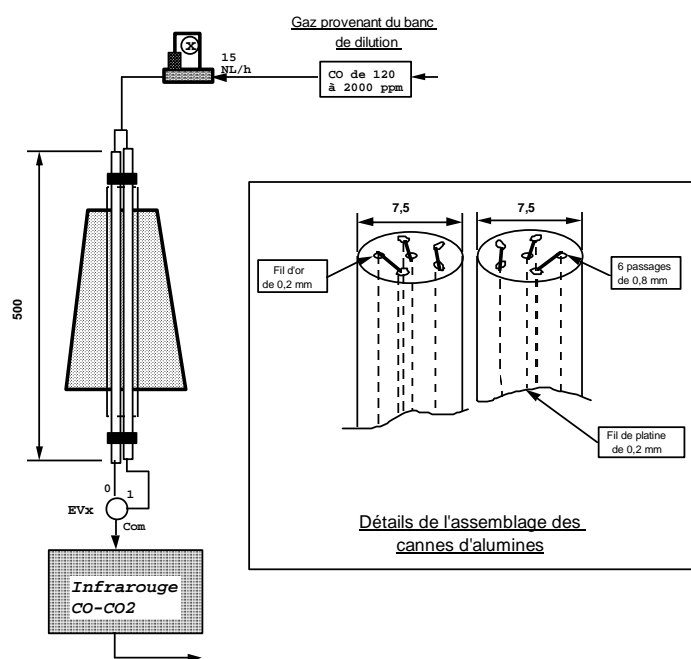


Figure 56 : schéma du montage utilisé et détails de la canne en alumine.

Le CO et le CO₂ ont été analysés pendant l'injection continue de « créneaux » allant de 120 à 2000 ppm vol. de CO. Nous avons utilisé pour la dilution, l'air comprimé filtré du réseau qui contient du CO₂ à raison de 400 ppm, assez stable au cours du temps. Le débit du mélange gazeux, de 15 Nl.h-1, a été régulé par un débitmètre massique.

Nous présentons, dans les figures 57a et 57b suivantes, les taux d'oxydation obtenus pour les deux métaux employés avec ce montage :

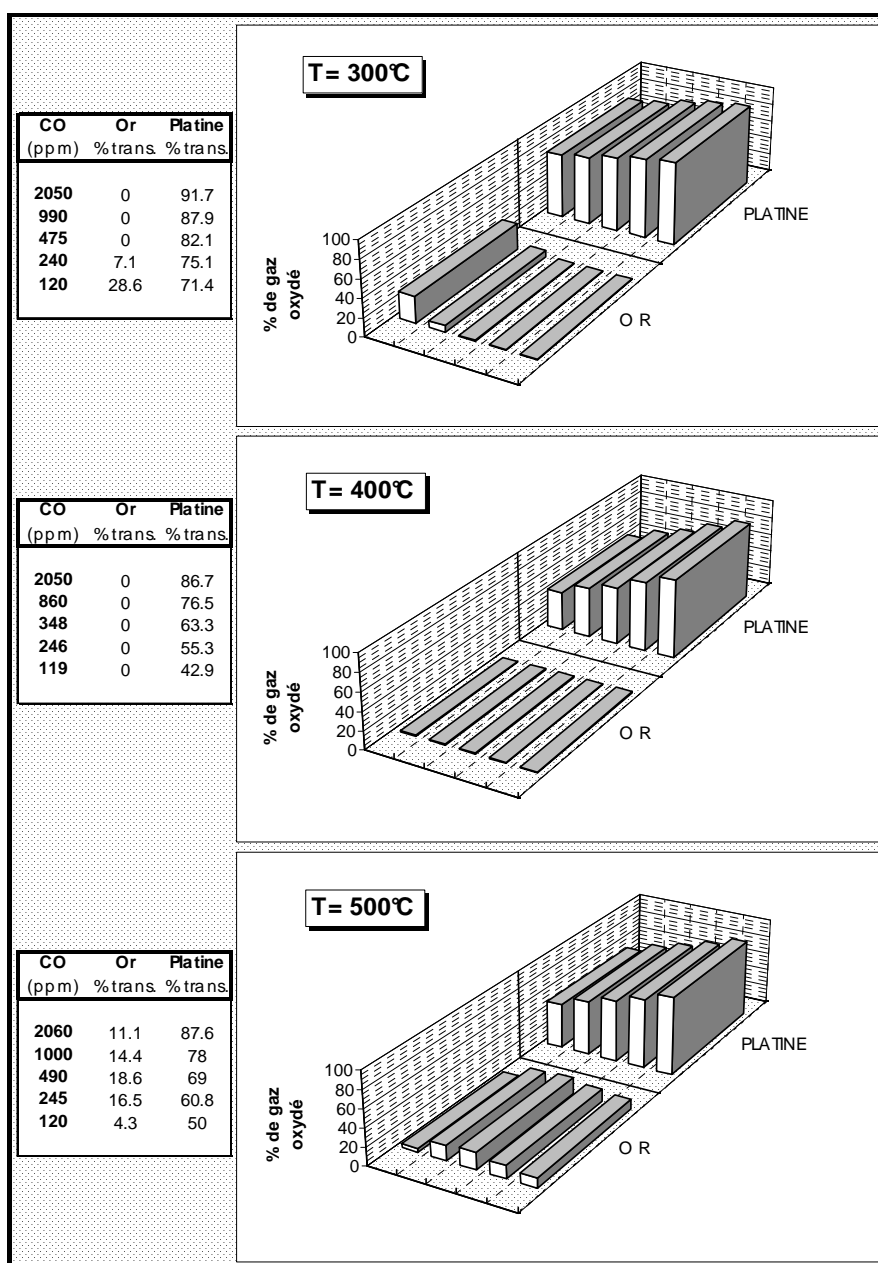


Figure 57a : taux d'oxydation du CO obtenus pour l'or et le platine de 300 à 500°C.

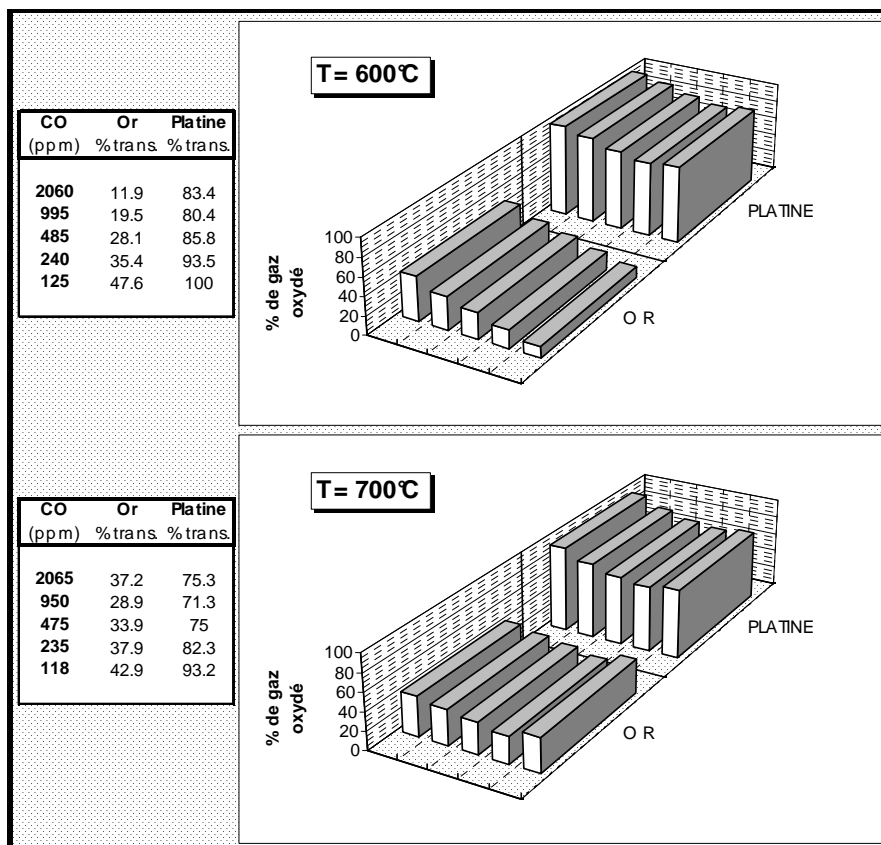


Figure 57b : *taux d'oxydation du CO obtenus pour l'or et le platine de 600 et 700°C.*

Les résultats confirment ce que l'on pensait déjà : l'or est d'une neutralité chimique parfaite jusqu'à 450°C environ, puis, de 450 à 750°C, ce métal commence à oxyder notablement le CO. Ces deux constats se corrélaient très bien avec l'allure des courbes fem des capteurs en fonction de la température qui suit, sans conteste, -tout au moins pour le **signe**- ces taux d'oxydation. Par contre, dès que l'or « oxyde » le CO, l'effet électrique constaté est bien plus intense.

A.2. Détermination du facteur de sensibilité électrique par le raisonnement

Nous allons chercher à déterminer, maintenant, ce *facteur de sensibilité électrique* en raisonnant comme suit :

- 1 De 300 à 400°C, les capteurs étudiés produisent une réponse électrique uniquement par l'oxydation du CO sur le platine. Par exemple, à 320°C (figure 13), la fem observée est de -40 mV pour 400 ppm de CO introduit.
- 2 De 500 à 700°C, les deux métaux interviennent dont l'un -l'or- est capable de produire un signal électrique qui annule la composante *négative* introduite par le platine -toujours actif- et ajoute une composante *négative* supplémentaire plus intense. Par exemple, à 600°C (figure 15), la fem observée est de +40 mV pour 400 ppm de CO introduit.

Dans le cas 1, environ 320 ppm de CO sont transformés en CO₂ par le platine (taux de 80 % environ). Dans le cas 2, environ 360 ppm de CO sont également transformés en CO₂ par le platine (taux de 90 % environ), et, corrélativement, 120 ppm de CO (taux de 30 % environ) sont transformés en CO₂ par l'or.

L'effet électrique, produit avec *seulement* ces 120 ppm transformés sur l'or, est donc capable d'annuler un peu plus de -40 mV issus de la transformation de 360 ppm de CO sur le platine et d'ajouter un effet électrique négatif supplémentaire équivalent d'environ -40 mV.

Nous pouvons donc grossièrement admettre que l'effet électrique total produit par la transformation de 120 ppm de CO en CO₂ sur l'or, est équivalent aux effets d'oxydation :

- d'une part, d'environ 350 ppm dus à la présence de platine,
- d'autre part, d'environ 350 ppm que *pourrait* apporter du platine pour accroître le signal -toujours négativement- d'une même amplitude.

Le calcul de l'effet de la sensibilité « électrique » de l'or par rapport au platine -rapporté aux concentrations- serait donc d'environ :

$$\frac{(350 + 350)}{120} = \frac{700}{120} \approx 5,8$$

Ce rapport, que nous arrondirons à **six** a été constaté de nombreuses fois au cours de nos essais et ne paraît donc pas totalement dénué de sens.

Il conviendra donc d'être prudent lorsque nous parlerons de « sonde à oxygène équivalente » car, selon la température du capteur, le côté de la référence en oxygène va changer. Aux basses températures, l'or tiendra parfaitement ce rôle tandis qu'à partir de 500°C, paradoxalement, ce rôle de référence électrique sera tenu par le côté platine.

Nous remarquerons alors que le signal électrique global comporte, dans ce cas, deux composantes dont le rapport varie non seulement avec la température, mais également avec la concentration des gaz ($1/6^{\circ}$ étant fréquemment observé à 600°C).

Deux équations seront donc nécessaires pour quantifier « l'oxygène équivalent » sur chaque électrode, alors qu'à basse température, notre raisonnement utilisé au Chapitre VI, § VI.2., semble parfaitement applicable. L'unique équation Nernstienne utilisée dans ce cas (domaine inférieur de la température) peut apporter, alors, de précieux renseignements sur l'effet **quantitatif** se produisant à la surface du platine par l'adsorption du CO et de O₂.

A.3. Recherche des équations à partir de deux exemples réels

A.3.1. Cas du platine seul à 420°C

.....

Nous nous baserons d'abord sur le fait qu'à 400°C l'or n'intervient pas et nous chercherons une relation mathématique liant la tension électrique et la concentration de CO réellement transformé sur le platine, à partir des taux d'oxydation constatés et indiqués plus haut.

Nous traiterons une série de résultats obtenus avec l'échantillon N13, à 420°C sous CO, dont les valeurs figurent dans le tableau 8 suivant. Des lignes supplémentaires indiquent le taux réel du gaz transformé, ainsi que les résultats de calculs décrits ci-dessous.

REP 13-B.XLS 27/09/95 420 °C					
<CO> inj. en ppm	100	200	400	600	1000
<CO> trans. en ppm	43	100	260	420	800
Tension moy. mesurée en mV	-12	-30	-50	-60	-74
O2 équivalent (%vol.)	9.4	2.81	0.73	0.38	0.15
<O2 équiv.>/<O2ref.>	0.45	0.134	0.035	0.018	0.0072
K=(<O2équiv.>/<O2ref.>)^0.75	0.55	0.22	0.081	0.049	0.0247
Produit: K. <CO>trans	24	22	21	20	20

Tableau 8 : traitement mathématique des résultats fournis par l'échantillon N13, à 420°C.

En se basant sur la sonde à oxygène qui offre une sensibilité de 14,93 mV (§ VI.2.) -en logarithme Népérien-, nous remarquons que, seul, le facteur de puissance égal à 0,75 rend le terme suivant constant dans tous les cas :

$$\left(\frac{[O_2]_{\Leftrightarrow}}{[O_2]_{\text{Ref}}} \right)^{0,75} \cdot [CO]_{\text{trans}}$$

où : $[O_2]_{\Leftrightarrow}$: oxygène équivalent

$[O_2]_{\text{Ref}}$: oxygène libre de référence

$[CO]_{\text{trans}}$: concentration du CO transformé en CO₂.

Nous en déduisons l'expression de la différence de tension, exprimée en volt :

$$\Delta E = \frac{4}{3} \cdot \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{22}{[CO]_{\text{trans}}} \right) \quad (1)$$

L'expression est indépendante de la concentration de l'oxygène de référence et fournit la valeur moyenne de 22 ppm pour les cinq valeurs de l'exemple, lorsque $[CO]_{trans}$ est exprimé en ppm.

A.3.2. Cas de l'or et du platine à 600°C

Nous traiterons les résultats faisant l'objet du § VI.3., dont les valeurs figurent en Annexe 10. Nous les résumons dans le tableau 9 suivant qui comporte également des lignes supplémentaires de calculs.

Echantillon > 18/06/96 600 °C					
<CO> inj. en ppm	100	210	430	900	1850
Tension moy. mesurée	44.7	66.1	83.3	98.7	110
<CO>Pt trans. en ppm	100	196	370	770	1600
Tension due au platine en mV	-38	-54.85	-70.79	-89.17	-107.51
<CO>Au trans. en ppm	50	80	120	170	230
Tension due à l'or (différence)	-82.7	-121	-154.1	-187.9	-217.7
O2 équivalent (ppm)	2580	337	57.9	9.6	1.99
<O2 équiv.>/<O2ref.>	$1,23 \cdot 10^{-2}$	$1,61 \cdot 10^{-3}$	$2,76 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$9,5 \cdot 10^{-6}$
$K = (<O2 \text{ équiv.}>/<O2ref.>)^{0.20}$	0.415	0.276	0.194	0.136	0.1
Produit: K . <CO>trans	21	20	25	23	24

Tableau 9 : *traitement mathématique des résultats fournis par l'échantillon X, à 600°C.*

Nous savons que le platine intervient dans le potentiel mesuré et, grâce aux résultats du paragraphe précédent, nous allons calculer ce quotient avec la formule (1). Nous en déduirons la fem résultante produite par l'or ainsi que son oxygène équivalent relatif aux quantités réelles de CO transformé par ce métal. Les résultats exposés dans le tableau précédent, montrent, de la même manière que précédemment, que seul le facteur de puissance égal à 0,2 rend le terme suivant constant dans tous les cas :

$$\left(\frac{[O_2]_{\leftrightarrow}}{[O_2]_{Ref}} \right)^{0,2} \cdot [CO]_{trans}$$

Nous en déduisons l'expression de la différence de tension, exprimée en volt :

$$\Delta E = 5 \cdot \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{22}{[CO]_{trans}} \right) \quad (2)$$

Cette expression est tout à fait analogue à celle obtenue précédemment et ne diffère donc que par le rapport réel de 3,75 entre les sensibilités électriques intrinsèques de l'or et du platine pour une quantité identique de CO réellement transformé. Cette valeur de **3,75** est à rapprocher de la valeur du rapport des *résistivités électriques* du platine pur et de l'or pur (polycristallins) qui est de **4** environ, pour des températures comprises entre 500 et 700°C.

Nous ne pouvons pas observer expérimentalement ce rapport car les quantités de CO transformé sont différentes pour chaque métal et n'observons, de ce fait, que la différence de fem des expressions (1) et (2) obtenue par deux valeurs distinctes de CO réellement transformé sur chaque électrode.

L'application directe de ces formules dans notre exemple pris à 600°C, avec les taux d'oxydation approchés exposés dans cette même annexe, nous conduit au tableau 10 de résultats suivant :

Echantillon > 18/06/96 600 °C					
<CO> inj. en ppm	100	210	430	900	1850
<CO>Pt trans. en ppm	100	196	370	770	1600
Tension calculée (Pt) en mV	-38	-54.8	-70.7	-89.1	-107.5
<CO>Au trans. en ppm	50	80	120	170	230
Tension calculée (Au) en mV	-86	-121	-159.5	-192.2	-220.6
Fem (Pt-Au) par calcul	48	66.2	88.8	103.1	113.1
Fem expérimentale en mV:	44.7	66.1	83.3	98.7	110

Tableau 10 : *application directe des formules mathématiques et comparaison avec les résultats expérimentaux.*

Nous constatons que les valeurs calculées sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et que nous parvenons, ainsi, à quantifier deux effets physico-chimiques bien distincts par deux formules très simples.

Il nous est facile, maintenant, de « synthétiser » quelques courbes-types en utilisant les taux d'oxydations indiqués plus haut pour porter en abscisse, les concentrations brutes de CO injecté.

Les quatre courbes, calculées directement à partir de ces taux, sont représentées dans la figure 58 ci-après.

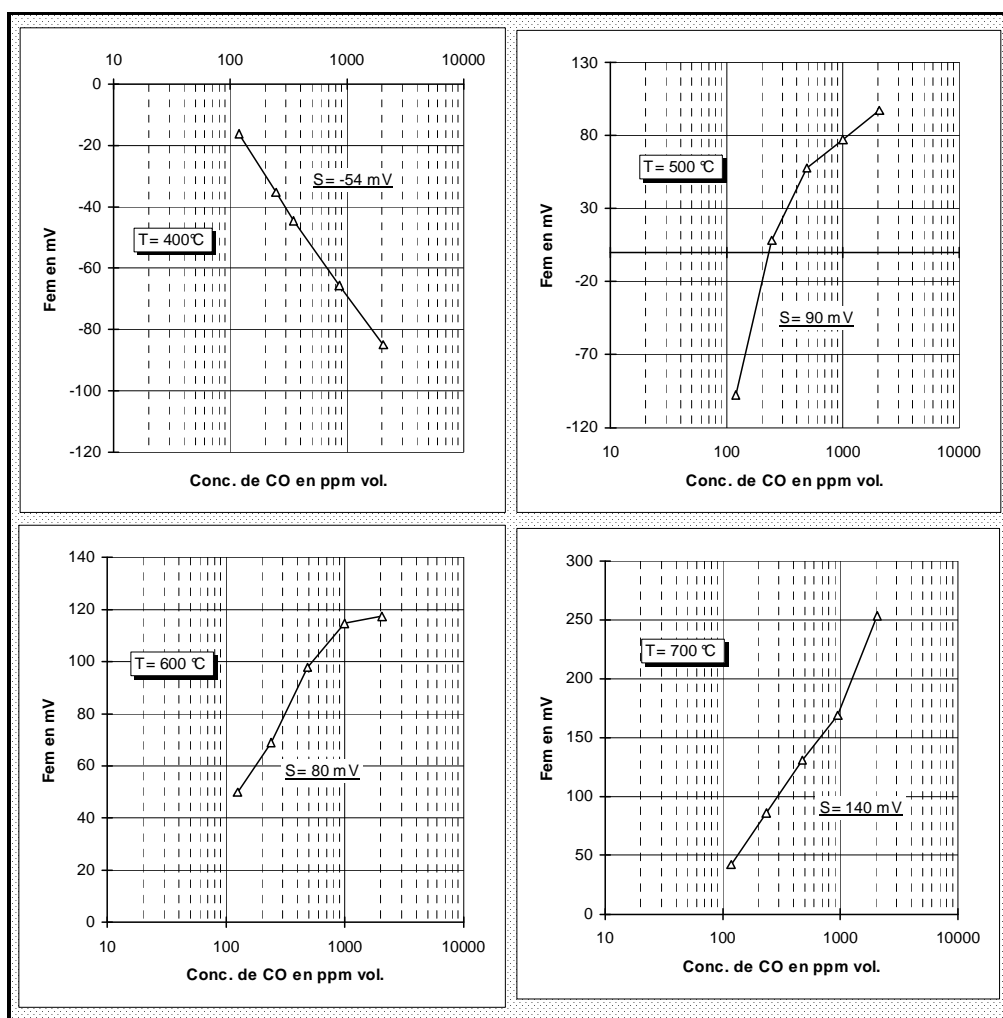


Figure 58 : courbes théoriques obtenues avec les taux d'oxydations des tableaux 57a et 57 b.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] E. FASCETTA
« Etude d'un capteur potentiométrique élaboré à partir d'alumine-bêta. Interprétation des phénomènes électrochimiques observés en présence de dioxyde de soufre et de monoxyde de carbone »
Thèse, I.N.P. Grenoble et E.N.S.M. Saint-Etienne (1993)

- [2] P. PASCAL
Tome X, Masson et Cie (1956)

- [3] J.F. SACADURA
« Initiation aux transferts thermiques »
Edition Technique et Documentation (1978)

- [4] SOMORJAI
« Chimie des Surfaces et catalyse »
Lavoisier (1995)

- [5] G. VITTER
« Jauges électrochimiques à oxygène pour contrôles industriels (combustions, carburations ...) »
Thèse, Université Scientifique et Médicale de Grenoble et I.N.P. Grenoble (1980)

- [6] D. DI BENEDETTO
Guide de choix : « Sondes zircons pour contrôle de combustion et applications particulières : milieux réducteurs »
EXERA (1994)

- [7] S. LINQUETTE-MAILLEY
« Caractérisation électrochimique de nouveaux matériaux d'électrode $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ et $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$. Application aux capteurs potentiométriques à oxygène fonctionnant à basses températures »
Thèse, I.N.P. Grenoble (1992)

- [8] J.F. KEITHLEY, J.R. YEAGER et R.J. ERDMAN
« Low Level Measurements », 3^{ème} édition (1984)

- [9] R. NUNNIBHOVEN
« Etude d'un détecteur à flamme à haut rendement »
Zeitschrift für Analytische Chemie, 236 . Band (1968)

- [10] J. MEUNIER
« Mécanisme de l'interaction oxygène-oxyde de nickel. Etude de la conduction électrique et des effets thermiques »
Thèse, Université Scientifique et Médicale de Grenoble et I.N.P. Grenoble (1979)

- [11] P. PASCAL
Tome XIII, Masson et Cie (1960)

- [12] P. GRECIAS, J.P. MIGEON
Physique 1, Sup. Bio. Vét. Deug B. Lavoisier (1992)

- [13] F. GALLAIS
Chimie Minérale Théorique et Expérimentale, Tome I, Masson et Cie (1962)

- [14] T. COOR
« Signal to noise optimization in precision measurement systems »
Journal of Chemical Education, Vol. 45, N°7 and 8 (1968)

- [15] B. HAMMER et J.K. NORSKOV
« Why gold is the noblest of all the metals »
NATURE, Vol. 376 (1995)

- [16] A. CUNNINGTON, P. LEBRUN, C. MESNIL, R. VOGEL
Chimie terminales C.D.E., Edition Hatier (1980)

- [17] D. DI BENEDETTO
Guide de choix : « La mesure du pH en milieu industriel difficile »
EXERA (1990)

- [18] J. JANATA, M. JOSOWICZ
« A fresh look at some old principles: the Kelvin probe and the Nernst equation »
Analytical Chemistry News & Features (May 1st 1997)